THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DE PARIS VI

par

Monsieur Roger DRON
Ingénieur ESPCI

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR INGÉNIEUR

SUJET DE LA THÈSE : **Mécanisme de la prise du laitier granulé sous activation alcaline**

soutenue le **12 novembre 1973** devant la Commission d'examen

MM. H. BRUSSET — *Président*

R. COLLONGUES, H. LAFUMA — *Examinateurs*

R. ARDITTI — *Invité*

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DE PARIS VI

par

Monsieur Roger DRON
Ingénieur ESPCI

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR INGÉNIEUR

SUJET DE LA THÈSE : **Mécanisme de la prise du laitier granulé sous activation alcaline**

soutenue le **12 novembre 1973** devant la Commission d'examen

MM. H. BRUSSET — *Président*

R. COLLONGUES, H. LAFUMA — *Examinateurs*

R. ARDITTI — *Invité*

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

à ma mère

à ma femme

à Valérie et Angela

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544710_0014

Je remercie la direction du Laboratoire Central de m'avoir donné la possibilité d'effectuer ce travail et exprime ma reconnaissance à Monsieur le professeur Brusset d'avoir bien voulu me faire l'honneur de le diriger.

Je suis reconnaissant au professeur Arditti de l'intérêt qu'il a porté à ce travail, de la peine qu'il a pris à vérifier certains calculs et des conseils qu'il a bien voulu me donner.

Je remercie les professeurs Collongues et Lafuma d'avoir bien voulu accepter de faire partie du jury ainsi que Monsieur Depeyre, assistant du professeur Brusset pour ses conseils et pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Je dois rendre hommage à Monsieur Voïnovitch pour la clairvoyance dont il a fait preuve en engageant sur une base rationnelle des recherches sur le difficile sujet de la prise du laitier granulé. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour la confiance qu'il m'a accordée en me chargeant d'élucider certains aspects chimiques de ce problème et de l'aide intellectuelle et morale qu'il m'a apportée tout au long de ces cinq dernières années.

J'exprime ma reconnaissance à mes maîtres de l'Ecole de Physique et Chimie, les professeurs Champetier, Charlot, Dufraisse, Emschwiller, Lepape et Wyard qui m'ont appris mon métier de chimiste et au regretté Taillade qui m'initia à la recherche.

Je remercie les membres de l'équipe au sein duquel ce travail a été réalisé, et particulièrement Ph.Petit dont le jeune enthousiasme et le dynamisme m'ont été d'une précieuse aide, ainsi que Madame Brivot pour sa collaboration à la partie expérimentale, sans oublier Monsieur Montupet dont la modeste tâche a contribué pour une part non négligeable à l'exécution de certains travaux.

Je remercie pour leur aide mes collègues MM. Bernard, Deloye, Leroux, Louvrier et Sierra ainsi que leurs collaborateurs. Je remercie tout spécialement Madame Millet et Monsieur Hommey pour leur accueil amical et les facilités qu'ils nous ont accordées au laboratoire de rayons X.

Je remercie également la direction du CERILH, Madame Regourd et Monsieur Hornain de nous avoir accordé la possibilité d'utiliser la microsonde dans leur laboratoire.

Je tiens enfin à remercier Madame Chavastelon pour la qualité de son travail de frappe, et notamment celle des chapitres théoriques.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION 9

Chapitre I – CARACTÉRISTIQUES DES LAITIERS GRANULÉS 15

La composition chimique 15
L'état vitreux 18
La friabilité 20

Chapitre II – LA PRISE DU LAITIER 24

Chapitre III – SOLUBILISATION DU LAITIER PAR L'EAU PURE ET LES SOLUTIONS ALCALINES 30

Solubilisation par l'eau pure 32
Solubilisation par une solution normale de soude . 32

Chapitre IV – MISE EN ÉVIDENCE DES PHASES HYDRATÉES 36

Séparation des hydrates 39
Identification des hydrates 41
Mise en évidence et localisation du C S H 43

Chapitre V – THERMODYNAMIQUE DE LA PRISE 48

La règle des phases 48
Application de la règle des phases à la prise du laitier 49
La loi d'action de masse 51
Représentation graphique-diagramme d'équilibre . . 52

Chapitre VI – LE SYSTÈME CaO, Al_2O_3, H_2O 57

Les aluminates de calcium hydratés 57
Réactions de formation 58
Expression du produit de solubilité 58
Equations des courbes de solubilité 58
Calcul des coordonnées du point invariant y . 60

Chapitre VII — LE SYSTÈME CaO, SiO_2, H_2O 64

Les silicates de calcium hydratés 64
Les diverses formes de la silice en solution . . 66
Courbe de solubilité de la silice dans l'eau de chaux 67
Courbe de solubilité de l'ortho disilicate de calcium 71
Courbe de solubilité de l'orthosilicate de calcium 79

Chapitre VIII — LE SYSTÈME CaO, Al_2O_3, SiO_2, H_2O 86

Etablissement des équations des surfaces de solubilité 87
Forme générale des surfaces 89
Forme du solide de solubilité 91
Les deux configurations possibles du diagramme de phases 92
Détermination expérimentale du sens de la réaction d'élimination 95
Diagramme CaO, Al_2O_3, SiO_2, H_2O 100
Modification du diagramme de phases par adjonction de soude 106

Chapitre IX — L'HYDRATATION DU LAITIER GRANULÉ . . 108

Les deux types d'hydratation du laitier . . . 109
Stœchiométrie de l'hydratation du laitier . . . 111
La prise des graves-laitier 112
Cas des ciments au laitier 113
Représentation schématique de l'hydratation des liants hydrauliques du système CaO, Al_2O_3, SiO_2 . . 114

CONCLUSION 116

BIBLIOGRAPHIE 120

INTRODUCTION

Le laitier de haut fourneau, sous produit de l'élaboration de la fonte, est constitué par la partie non ferreuse de la charge, c'est à dire la gangue, la cendre du coke et le fondant.

A l'analyse, on trouve environ 43% de chaux, 30% de silice, 17% d'alumine et 5% de magnésie. Les 5% restants sont constitués par des oxydes de fer et de manganèse et du soufre sous forme de sulfure.

La production est considérable. Elle atteint dans notre pays 12 Millions de tonnes, soit à peine moins que la production de fonte.

Dès la construction des premiers hauts fourneaux se posa le problème de l'évacuation et de l'utilisation du laitier. On l'employa tout naturellement après refroidissement spontané et concassage pour la confection de remblais et des voies d'accès aux usines.

Le matériau ainsi obtenu, dit laitier "concassé" est un produit cristallisé présentant de bonnes propriétés mécaniques qui l'orientèrent vers la confection des voies de communication (routes, ballast de chemin de fer) et qui reçut même quelques applications dans le bâtiment.

Pour accélérer le refroidissement, on eut l'idée de déverser le laitier en fusion dans des fosses contenant de grandes quantités d'eau. On obtenait ainsi un produit fragmenté (d'où le nom de laitier "granulé"), ce qui facilitait grandement la reprise et évitait l'onéreuse opération de concassage.

La propriété des mélanges de laitier granulé moulu et de chaux de faire prise en présence d'eau fut découverte par Langen en 1862 et est à l'origine de son emploi en cimenterie. Le premier brevet précisant les conditions de préparation des ciments de laitier fut pris par Passow en 1902.

Dès cette époque, on s'aperçut que les propriétés hydrauliques étaient en relation avec la structure vitreuse qui caractérise le laitier granulé par rapport au laitier concassé, et qui est due à l'effet de trempe.

L'utilisation du laitier granulé en technique routière est récente. Il fut employé en 1957, en association avec le laitier concassé, pour la réalisation de couches de fondation [1] . Non moulu et sans addition de chaux, il jouait le rôle de sable plutôt que celui de liant.

La possibilité de mettre à profit des propriétés hydrauliques fut alors pressentie par les Services des Ponts et Chaussées [2] et des études systématiques furent entreprises sous la direction de E. Prandi, Ingénieur des Ponts et Chaussées à Briey, sur des mélanges de matériaux naturels avec du laitier granulé et de la chaux. Elles aboutissaient à la technique de la grave laitier, largement développée depuis pour la réalisation des assises de chaussée et qui a dépassé en 1969 la cap des 10 Millions de tonnes [3]

Les graves sont des matériaux élaborés, à granularité continue et régulière, obtenus à partir de gisements rocheux (carrières) ou meubles (gravières), par concassage et criblage, complètés éventuellement par un désablage et un lavage.

Par malaxage en centrale avec 15 à 20% de laitier granulé, 1% de chaux et 5% d'eau, on obtient une sorte de béton à prise très lente, appelé grave-laitier, qui dès qu'il est compacté, permet le passage des véhicules par suite de l'angularité du laitier qui confère au matériau un frottement interne élevé. Après quelques jours de circulation, des tassements différentiels étant apparus, il est possible d'effectuer un réglage fin de la couche par raclage des excédents et passage d'un niveleur.

Une grave laitier peut être si nécessaire rebrassée après répandage et répandue à nouveau sans conséquence défavorable sur sa résistance, et cela pendant une durée assez longue (3 à 15 jours et même davantage). Elle peut être mise en oeuvre sous circulation ce qui permet les renforcements de chaussées sans déviation du trafic, le surcompactage du au passage des véhicules étant un facteur favorable.

Comme c'est souvent le cas pour des nouveautés techniques, les recherches qui aboutirent à la mise au point des graves laitiers eurent un caractère essentiellement empirique. Elles s'appuyaient sur des mesures de résistance à la compression échelonnées dans le temps. On étudia l'influence de la nature et de la granularité de la grave, celle de la teneur en eau et celle de la compacité, on essaya la chaux vive et on essaya la chaux éteinte, en proportion variable et à différentes finesses.

On constata que le choix du laitier lui-même avait des répercussions sensibles sur les résultats obtenus et on se préoccupa de définir un critère de choix. On en adopta un basé sur la friabilité.

Parallèlement, les techniques de mise en oeuvre progressaient par la pratique au fur et à mesure que l'emploi de ce matériau gravissait la hiérarchie des routes. Après avoir servi à ses débuts à combler les nids de poule du champ de foire d'Autun, de chemin vicinal en route départementale, la grave laitier atteignait la consécration avec la réalisation d'importantes sections de l'autoroute A6.

On s'aperçut à l'expérience que le nouveau venu s'il présentait de grands avantages, notamment sur le plan du prix de revient et de tenue au gel, avait aussi quelques défauts, dont une certaine tendance à la fissuration d'autant plus marquée qu'on employait des laitiers plus friables, donc plus réactifs.

Le coût du transport contreignait le maître d'oeuvre à s'approvisionner aux points de production les plus rapprochés, ce qui posait le problème de l'utilisation du tout venant. Un certain nombre d'échecs, non imputables à une mise en oeuvre défectueuse, restaient inexpliqués.

Des esprits clairvoyants estimèrent que le moment d'entreprendre des recherches de caractère plus approfondi était venu et c'est ainsi que me fut confié le soin de tenter d'élucider le "mécanisme de la prise du laitier granulé".

Le mot "mécanisme" est lié , dans l'esprit d'un chimiste, à la notion de mécanisme de réaction et à la cinétique chimique. Dans celui d'un praticien, il s'agit plus simplement de savoir ce qui se passe et de quelle façon, afin de pouvoir exercer une action. Pour répondre à cette attente, il nous a semblé souhaitable d'introduire le point de vue rationnel, et c'est la thermodynamique, beaucoup plus que la cinétique chimique, qui nous a servi de guide pour l'élaboration d'un schéma compatible avec les observations expérimentales.

Nous nous appuyerons largement sur les diagrammes de phases et pour commencer, c'est par un diagramme de fusion que nous essaierons, en bonne logique, de comprendre ce qu'est un laitier de haut fourneau.

CHAPITRE I

CARACTÉRISTIQUES DES LAITIERS GRANULÉS

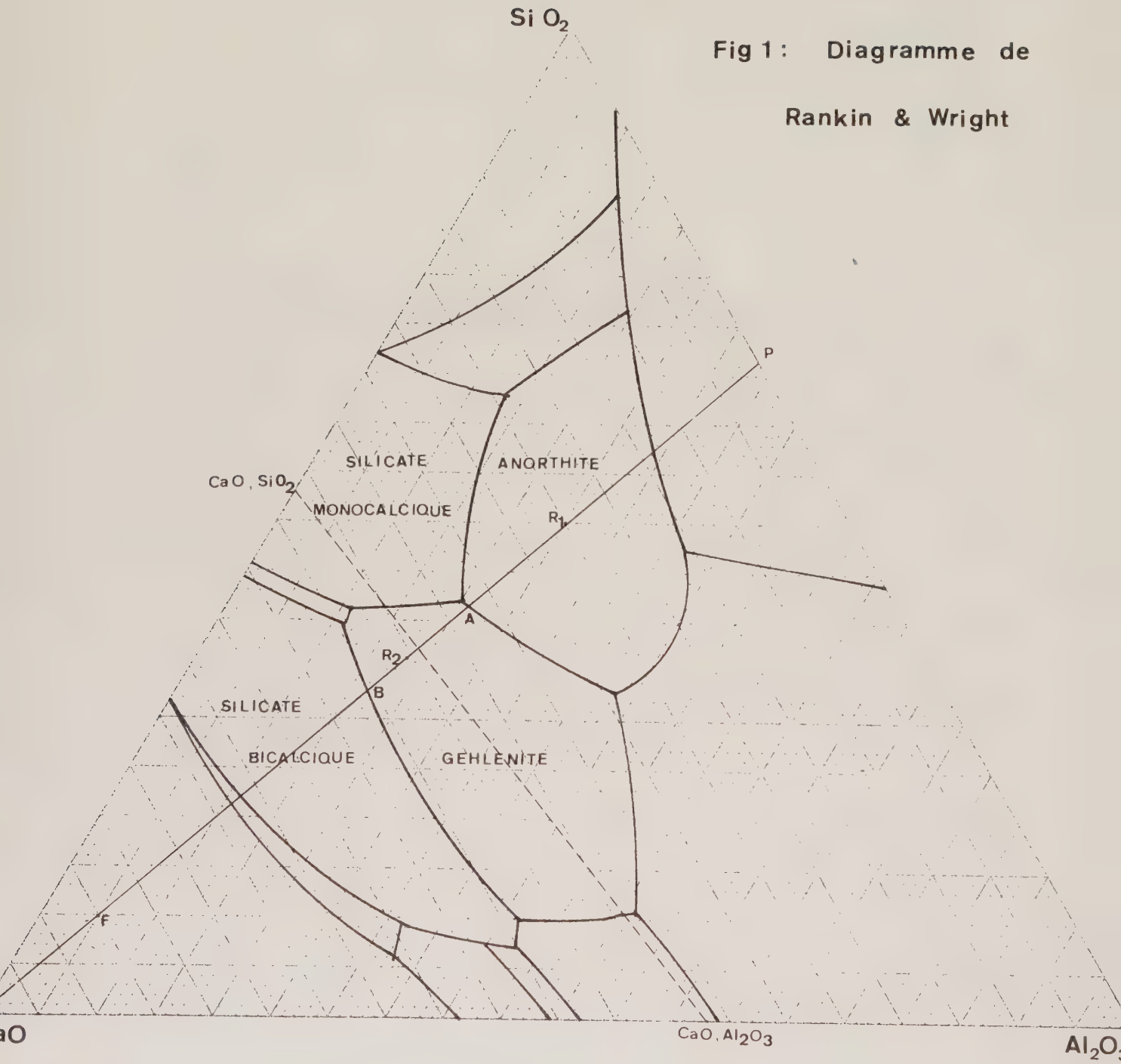


Fig 1 : Diagramme de Rankin & Wright

La composition chimique

Les caractéristiques chimiques des laitiers peuvent être éclairées par la considération du diagramme de fusion du système ternaire CaO, Al_2O_3, SiO_2 ou Diagramme de Rankin et Wright [4](fig. 1).

Ce système comporte, en plus des trois oxydes de base, un certain nombre de composés binaires et deux composés ternaires : la gehlénite 2CaO, SiO_2, Al_2O_3, et l'anorthite CaO, 2 SiO_2, Al_2O_3.

Tout l'art du chargement d'un haut fourneau consistant à faire en sorte que le résidu ait le point de solidification le plus bas possible, l'idéal serait de se placer en un point eutectique ternaire mais la technique traditionnelle ne le permet pas, ainsi que nous allons le voir.

Le rapport pondéral coke/minerai est déterminé par la stoechiométrie de la réaction de réduction et est calculé au plus juste pour des raisons économiques évidentes. Pour un minerai et un coke donné, le résidu aurait donc une composition chimique parfaitement prédéfinie, représentée par un point R_1 du diagramme ternaire. Le point de solidification correspondant est quelconque et dans le cas général défavorable. C'est pourquoi on ajoute à la charge un troisième constituant, le "fondant", appartenant lui même au système ternaire et représentable dans le diagramme par le point F.

Le point représentatif R_2 du nouveau résidu se trouve sur le segment de droite joignant les deux points, tous les points de ce segment pouvant être obtenus en jouant sur les proportions relatives du fondant et du reste de la charge. Le mieux qu'on puisse faire sur le plan de la fusibilité est de se placer à l'intersection de la droite R_1F avec une ligne eutectique. Du fait de la relative constance du rapport SiO_2/Al_2O_3, voisin de 2 dans les trois

constituants de la charge, la droite de travail R_1F ne s'écarte pas notablement de la ligne joignant le sommet CaO au point P situé aux 2/3 du côté Al_2O_3 , SiO_2.

Cette ligne coupe deux lignes eutectiques intéressantes : la ligne silicate bicalcique-gehlénite (en B) et la ligne gehlénite-anorthite (en A) ce point se trouvant d'ailleurs au voisinage de l'eutectique ternaire. On a donc a priori deux possibilités, la seconde offrant l'avantage d'un point de solidification nettement plus bas. Mais il faut remarquer que les deux points d'intersection A et B se trouvent de part et d'autre de la ligne CaO,SiO_2-CaO,Al_2O_3 ce qui correspond à la neutralisation exacte des éléments acides par la chaux. On aura donc dans un cas, un laitier "basique" B et dans l'autre, un laitier "acide" A. On ne choisit pas en général la seconde solution car le laitier doit assurer la <u>désulfuration</u> de la fonte, et pour cela, la composition du laitier doit être basique, SH_2 étant un acide.

En définitive, le chargement correct du haut fourneau conduit, aux aléas de marche près, à une composition chimique du laitier parfaitement prédéterminée pour des constituants de la charge donnés. Dans le modèle ternaire, les compositions sont situées sur la ligne eutectique silicate bicalcique-gehlénite, elle-même très voisine de la ligne CaO = 50%.

La prise en considération de la magnésie n'apporte qualitativement rien de plus.Le diagramme pseudo-ternaire à 5% de MgO, diffère peu du précédent, la gehlénite étant simplement remplacée par la mellilite qui est une solution solide gehlénite-akermanite.
La ligne eutectique mellilite-silicate bicalcique, est voisine de la ligne CaO = 45% et la somme CaO + MgO est donc égale à 50%.

Dans les deux cas extrêmes, et par interpolation dans les cas intermédiaires, la somme CaO + MgO représente 50% du total des quatres oxydes et par conséquent le rapport $\frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3}$ est très proche de 1.

Les cimentiers ont depuis longtemps pensé que les propriétés mécaniques des ciments de laitier variaient avec la composition chimique. Ils ont tenté d'établir des corrélations [5], entre la résistance de mortiers réalisés avec ces ciments et divers indices chimiques tels que le rapport CaO/SiO_2 ou encore $\frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3}$ et même des rapports étranges tels que : $\frac{CaO + MgO + 1/3\ Al_2O_3}{SiO_2 + 2/3\ Al_2O_3}$ où une partie de l'alumine est considérée comme constituant acide tandis que l'autre partie est comptée avec les bases [6].

Les travaux de Solacolu [7] et de Keil et Locher [8] ont précisé l'influence de la composition chimique. Leurs essais ont été réalisés non pas sur des laitiers industriels mais sur des verres synthétiques appartenant au système ternaire CaO, SiO_2, Al_2O_3 ou au système pseudo-ternaire CaO, SiO_2, Al_2O_3 à 5% de MgO. La plus grande partie des compositions étudiées sont situées en dehors de la ligne eutectique et ne correspondent pas à des laitiers réels, sauf anomalie de marche ou erreur de chargement.

Il est intéressant d'examiner les résultats relatifs aux points situés sur la ligne eutectique, ou ce qui revient à peu près au même sur la ligne CaO + MgO = 50%. Il est commode de prendre comme variable la teneur en alumine ou encore le rapport Al_2O_3/SiO_2. D'après Solacolu, il existe deux maximums de résistance pour Al_2O_3/SiO_2 = 0,5 et 1,5 séparés par un minimum à 1. Les données de Keil et Locher montrent un accroissement des résistances entre 0,1 et 0,6. On doit remarquer que les compositions

étudiées par ces auteurs débordent largement l'intervalle courant du rapport Al_2O_3/SiO_2 dont les valeurs extrêmes sont 0,4 et 0,6. Le maximum de résistance de Solacolu étant à 0,5, cela signifie que par un heureux hasard les laitiers réels sont voisins de l'optimum de composition et d'autre part, toute fonction variant peu au voisinage d'un maximum, que leurs variations de teneur en alumine sont sans grande influence sur la résistance.

Les données de Keil et Locher ne contredisent pas la première conclusion mais indiquent une influence bénéfique de l'augmentation de la teneur en alumine qui est généralement reconnue.

L'ETAT VITREUX.

Nous avons vu que l'addition de fondant permet d'ajuster la composition des laitiers de telle façon qu'ils se placent le long de la ligne eutectique silicate-gehlénite du diagramme ternaire, ou plus exactement, sur la ligne eutectique silicate-mellilite (*) du diagramme pseudo-ternaire à 5% de magnésie.

Par refroidissement lent d'un laitier en fusion, ce sont donc ces composés qui cristallisent. Ils sont hydrauliquement inertes.

Si le refroidissement est brusque, et c'est ce qui se passe dans l'opération de granulation, les composés définis n'ont pas le temps de se former par cristallisation et le système trempé conserve la structure semi-chaotique du liquide : on obtient un verre. Ce verre se dévitrifie par recuit à 1.000° et perd alors son pouvoir hydraulique [9], ce qui montre bien que celui-ci est directement lié à la structure vitreuse.

(*) Nous rappelons que la mellilite est une solution solide entre la gehlénite $2CaO, SiO_2, Al_2O_3$ et l'akermanite $2CaO, MgO, 2SiO_2$.

De nombreuses tentatives ont été faites pour chiffrer la proportion de verre dans les laitiers, afin de les caractériser du point de vue de leur valeur hydraulique.

La dévitrification se traduit en analyse thermique différentielle par un pic exothermique aux environs de 900° (pic de recalescence).La surface de ce pic est, toutes choses égales par ailleurs, proportionnelle à la quantité de verre.

La chaleur de dévitrification peut également être appréciée par différence entre la chaleur de dissolution dans un solvant approprié ($HF + H NO_3$) du laitier étudié et de celle du même laitier dévitrifié par un traitement thermique [10].

La diffraction quantitative des rayons X a aussi été utilisée [11]. Le laitier granulé présente, pour des valeurs de 2θ comprises entre 20° et 40°, un halo de diffusion traduisant la présence de formations quasi cristallines mellilitiques de dimensions extrêmement petites, avec un fond continu important. Si le laitier est soumis à un traitement thermique, le halo se transforme en raies nettes et le fond continu diminue notablement. La méthode d'évaluation de la phase vitreuse contenue dans le laitier repose sur la mesure du rapport entre le fond continu du laitier granulé et celui du même laitier recristallisé.

Une autre méthode, qui a souvent été utilisée, est basée sur l'examen des couleurs de fluorescence en lumière de Wood [12], [13]. La partie vitreuse apparaît en rose et la partie cristallisée en bleu violacé. Il s'agit là d'un essai très imprécis en raison des causes d'erreur qu'il comporte : hétérogénéité des granules, variation des nuances de la couleur avec la composition, influence des oxydes métalliques,etc....

Malquori, Sersale et Gregorio [14] se sont livrés en 1951 à une étude approfondie de ces différentes méthodes et ont abouti à la conclusion désabusée qui suit : "Malgré la mobilisation des techniques expérimentales modernes, même les plus raffinées, l'appréciation de l'état vitreux, compris soit comme structure, soit comme le vrai pourcentage de verre existant dans le laitier, n'a pas encore été mise au point si ce n'est que pour des discriminations grossières. Ce qui signifie qu'en ce qui concerne la plausibilité du jugement sur la qualité du laitier, les dites techniques ne nous donnent pas beaucoup plus que ce que les gens du métier savent pratiquement déduire par les caractères extérieurs du produit, comme sa couleur et sa légèreté".

LA FRIABILITE

Malgré l'échec des physico-chimistes à mettre au point un critère plausible de qualité, il est évident pour les praticiens que les laitiers ne sont pas tous équivalents.Certains sont très réactifs et d'autres le sont moins. C'est à dire que les résistances mécaniques obtenues avec ces derniers, surtout aux échéances courtes, sont nettement plus faibles. Les premiers sont clairs et légers, les seconds sont foncés, durs et leur densité apparente est supérieure. Ils peuvent n'avoir aucune différence de composition chimique et les diverses techniques de détermination du "degré de vitrosité" sont impuissantes à mettre en évidence les différences significatives.

Le Laboratoire Régional des Ponts et Chaussées d'Autun a été amené à prendre en considération ce qui, intuitivement, différencie ces produits, à savoir leur friabilité. Cette friabilité a été définie par le pourcentage de fines inférieures à 80 µproduites dans un broyage normalisé. On s'aperçoit alors que la surface spécifique des fines ainsi produites, voisine de celles

des fines produites lors de la manutention et dites "fines naturelles " variaient selon les laitiers. Une meilleure caractérisation du produit était obtenue en chiffrant non plus la quantité de fine mais leur surface [15].

On appelle coefficient α la surface exprimée en m^2 des fines produites lors du broyage normalisé de 100 g. de laitier.On l'obtient en multipliant la friabilité définie plus haut par la surface spécifique des fines "naturelles" mesurée au perméabilimètre Blaine. Ce coefficient α est en bonne corrélation avec les résistances à la compression [11].

Signification du coefficient α.

Dans la technique des graves laitiers, le laitier est incorporé sous forme d'un sable et la prise n'a lieu que parce que des fines sont produites en cours de manutention et surtout au moment du malaxage, et non du compactage, comme on l'a cru pendant un certain temps [16].

On conçoit que pour des conditions de malaxage constantes, la quantité de fines produite soit en rapport avec la friabilité déterminée au laboratoire. La cinétique d'hydratation sera, dans ces conditions fonction de la surface de ces fines et par conséquent, en relation avec le coefficient α. Par contre, un malaxage plus énergique ou plus prolongé ou encore l'incorporation de laitier moulu, devrait augmenter la vitesse d'hydratation dans le rapport des surfaces.

Il va de soi que le coefficient α n'a de sens que pour les emplois routiers. Pour les emplois en cimenterie, quelle que soit la friabilité, il est toujours possible, théoriquement du moins, d'amener par mouture le produit à finesse voulue.La friabilité conserve néanmoins dans ce cas un intérêt économique puisqu'elle conditionne l'énergie de broyage.

CHAPITRE II

LA PRISE DU LAITIER

Si l'on prépare une pâte en mélangeant du laitier granulé moulu et de l'eau et qu'on la conserve dans un tube fermé, il ne se produit aucun changement notable, aussi longtemps que l'on attende.

Si maintenant nous remplaçons l'eau par une solution de soude normale ou encore par un lait de chaux à 2%, on constate que le système prend en masse au bout de quelques jours et que l'eau disparait progressivement. La masse obtenue à une résistance à la compression de plusieurs centaines de bars et de quelques dizaines de bars en traction.

Le phénomène est en tout point semblable à la prise du ciment, à ceci près qu'il est plus lent et qu'il n'a lieu qu'en présence d'un agent chimique, qu'on appelle "activant" et qui peut être soit une base forte (soude, chaux), soit un sel alcalin d'acide faible (carbonate, aluminate [40] ou métasilicate de sodium [41]), ou encore un sulfate tel que le gypse.

L'activation sulfatique est mise à profit pour l'élaboration des ciments sursulfatés, et a été pour cette raison assez largement étudiée [17], [18]. Dans ce cas, les produits d'hydratation sont essentiellement le silicate de calcium hydraté (C S H) et un sulfoaluminate de calcium hydraté, l'ettringite $3CaO,Al_2O_3,3SO_4Ca,\ 32H_2O$.

Nous laisserons totalement de côté l'activation sulfatique, qui concerne le problème des ciments, pour nous intéresser uniquement à l'activation alcaline, qui est seule mise en jeu dans les applications routières du laitier granulé.

Alors que les opinions sont unanimes sur l'hydratation des ciments sursulfatés, elles diffèrent dans leurs conclusions dans le cas de l'activation alcaline. D'après Schröder [19] la plupart de ces différences peuvent être attribuées à des variations dans les conditions expérimentales.

Nurse et Taylor [20], aussi bien que Sersale et Orsini [21] ont trouvé dans des pâtes pures hydratées des silicates de calcium hydratés (C S H) et des aluminates de calcium hydratés hexagonaux, principalement l'aluminate tétracalcique hydraté, 4 CaO, Al_2O_3, 13 H_2O, déja mentionné par d'Ans et Eick [22].

Locher [23] a décelé, dans le produit d'hydratation de verres synthétiques particulièrement riches en alumine, la géhlenite hydratée 2 CaO, Al_2O_3, SiO_2, 8 H_2O, et des hydrogrenats dérivant de l'aluminate tricalcique hydraté 3 CaO, Al_2O_3, 6 H_2O par substitution partielle d'une molécule de silice à deux molécules d'eau.

La présence de géhlénite hydratée a été confirmée par de nombreux auteurs [24], [25], [26] et notamment par Schwiete et collaborateurs [27] par hydratation en présence d'eau de chaux saturée.

Sur le processus même de l'hydratation, on retrouve en filigrane une querelle quasi centenaire entre les deux théories qui ont été successivement proposées pour expliquer la prise du ciment Portland : la théorie de la cristallisation élaborée par Le Chatelier et la théorie colloïdale de Michaelis.

Le Chatelier [28] a conclu de ses travaux que la cristallisation des hydrates du plâtre et du ciment a lieu à partir de solutions sursaturées, cet état métastable résultant de l'importante différence de solubilité existant entre le produit anhydre et les sels hydratés. La réaction se poursuit jusqu'à épuisement des réactifs du fait que lorsque les hydrates sont en équilibre avec la solution, celle-ci devient sous-saturée par rapport aux anhydres et que ces derniers continuent à passer en solution.

Michaelis [29] admet que si, dans un premier temps, le processus de dissolution et de cristallisation

décrit par Le Chatelier a lieu, il n'est pas responsable de la prise. Elle serait due à une gélification du squelette résiduel des grains anhydres par une action d'ordre électrochimique de la solution, la masse interne des grains aspirant "avidement" l'eau à travers le gel et provoquant sa dessiccation. La réaction principale d'hydratation est topochimique, c'est à dire qu'elle a lieu sur la phase solide, par absorption des molécules d'eau.

Le mécanisme de la prise du laitier a été abordé par d'Ans et Eick [22] qui ont surtout approfondi le cas de l'activation sulfatique. Leur explication se place dans ce cas résolument dans le cadre de la théorie de Le Chatelier. Ils ont en effet recours au diagramme de phases CaO, SO_4Ca, Al_2O_3 ,H_2O et rendent compte des faits observés par considération des équilibres de cristallisation entre les phases néoformées et la solution.

Curieusement,leur analyse de l'activation alcaline, beaucoup moins convaincante, fait appel aux concepts nébuleux de Michaelis. Nous devons, sous peine de trahir les auteurs, citer in extenso le passage relatif à cette question dans l'article auquel nous nous référons.

> " Les laitiers de haut fourneau basiques en contact avec l'eau abandonnent de la chaux à la phase liquide, par suite de la solubilité incongruente des verres silicoalumino calciques.
>
> Des produits d'hydratation à forme de gel se déposent alors à la surface du grain avec gonflement, empêchant l'accès de l'eau vers l'intérieur du grain encore non hydraté. Le processus qui occasionne cette inhibition se produit approximativement de la façon suivante. Tant que la concentration en chaux de la solution n'a pas atteint un degré tel que les hydrates d'aluminate et de sili-

cate de calcium deviennent stables (structures insulaires), la structure feutrée du réseau spatial vitreux subsiste, même après hydratation, ce qui signifie que seule la surface du grain s'hydrate topochimiquement avec formation de gels acides autour du grain ; au cours de cette opération s'effectue un échange entre la chaux de la surface du grain et l'eau de la solution. Ce n'est que lorsque les hydrates d'aluminate de calcium cristallisant bien, et particulièrement les silicates hydratés à structure insulaire, deviennent stables, en raison d'une concentration plus élevée en chaux, que le réseau continu surmontant les ponts de silice peut se désagréger, la chaux brisant ces liaisons. Les hydrates qui se forment alors cristallisent partiellement dans la phase liquide.En raison de cette extraction, par dissolution, des vides sont pratiqués dans l'enveloppe d'hydratation du grain de laitier, à travers lesquels de l'eau nouvellement introduite peut exercer son attaque. L'hydratation peut pénétrer dans l'intérieur du grain ".

Une lecture attentive de cette citation montre que bien que le paragraphe soit intitulé "Théorie de l'activation alcaline" (Theorie zur alkalischen Erregung), il traite en réalité d'une sorte d'autoactivation du laitier par une solubilisation initiale préférentielle de sa chaux de constitution.

Ce schéma peut s'appliquer à des verres très riches en chaux, tels que les ciments alumineux, qui font prise par gâchage avec de l'eau pure. En ce qui concerne le laitier granulé, c'est un fait unanimement reconnu aujourd'hui que l'alcalinisation du milieu par

une base forte telle que la soude ou la chaux est la condition sine qua non de la prise.

Il est plus logique d'admettre que, dans ces conditions, ce soient les éléments acides, c'est à dire la silice et l'alumine, qui passent préférentiellement en solution. Il convenait de vérifier cette hypothèse et d'examiner comparativement ce qui se passe lorsque le laitier est maintenu en contact avec de l'eau pure ou avec une solution alcaline.

CHAPITRE III

SOLUBILISATION DU LAITIER PAR L'EAU PURE ET LES SOLUTIONS ALCALINES

CHAPITRE III - SOLUBILISATION DU LAITIER PAR L'EAU PURE ET LES SOLUTIONS ALCALINES

Kondo [30] a apporté une contribution précieuse au problème qui nous intéresse en étudiant la solubilisation de verres ayant la composition de la gehlénite dans l'eau pure et dans l'eau de chaux. Il a montré que par des extractions répétées par l'eau pure, on dissout des quantités décroissantes de chaux, de silice et d'alumine dans des rapports qui restent voisins de 6, 2 et 1.

En mettant ce verre en présence d'eau de chaux, il constate que les concentrations en alumine et en silice de la solution croissent et passent par un maximum au bout de 24 heures environ et que la chaux suit une évolution inverse.

Nous avons voulu complèter cette expérimentation en examinant ce qui se passe lorsque la liqueur d'extraction est une solution de soude.

Les essais ont été faits sur des laitiers en provenance de hauts fourneaux lorrains, de compositions chimiques voisines et de réactivités, chiffrées par le coefficient α, assez différentes.

Analyse chimique en %

N°	α	Provenance	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	Eléments secondaires
1	37	Pompey	40,5	29,7	15,3	5,1	9,4
2	60	Pont à Mousson	40,0	30,5	17,8	4,5	7,2
3	23	Senelle	42,5	34,3	15,5	3,9	3,8

Tableau 1 - Composition de la liqueur d'extraction
(concentrations exprimées en mg/1 d'oxydes)

Solubilisation par l'eau pure

		CaO	Al_2O_3	SiO_2	MgO
urée de contact variable	1 jour	150	-	93	-
aitier n° 1	2 jours	141	-	108	-
raction 0,5-1 mm	4 jours	136	-	129	-
	8 jours	136	-	129	-
	60 jours	140	-	129	2
ranulométrie variable	0,125 - 0,25 mm	350	-	131	4
	0,25 - 0,5 mm	250	-	136	2
aitier n° 1 60 jours	0,5 - 1 mm	140	-	129	2
aitier variable	n° 1	140	-	129	2
raction 0,5-1 mm 60 jours	n° 2	128	-	58	5
	n° 3	120	-	15	26

Solubilisation par une solution normale de soude

		CaO	Al_2O_3	SiO_2	MgO
urée de contact variable	1 jour	11	36	206	-
	2 jours	9	84	235	-
aitier n° 1 raction 0,5-1 mm	4 jours	8	225	235	-
	8 jours	8	278	230	-

Afin de mieux définir la surface de contact entre le solide et la solution, nous avons travaillé sur des fractions granulométriques obtenues par concassage et tamisage du tout venant.

La quantité d'eau était aussi réduite que possible et correspondait à ce qui était nécessaire à la seule imprégnation des grains. Elle est séparée en fin d'expérience par essorage dans un creuset de verre fritté, et analysée.

Le calcium et le magnésium sont dosés par absorption atomique qui permet de détecter sans difficulté des concentrations aussi faibles que 10 mg/l. La silice est dosée par colorimétrie du complexe silico-molybdique bleu, à 8.300 Å et l'alumine par colorimètrie du chromazurol S, à 5.675 Å. La sensibilité est également de l'ordre de 10 mg/l.

Solubilisation par l'eau pure

Les résultats analytiques figurant sur le tableau 1 ci-contre montrent que seules la chaux et la silice se solubilisent de façon appréciable. L'alumine est totalement absente de la solution et la magnésie n'est trouvée qu'en très faible quantité.

On remarque que le système n'évolue pratiquement plus à partir du 4 ème jour. La concentration finale en chaux semble liée à la dimension des grains tandis que celle de la silice parait plutôt dépendre de l'origine du laitier.

Solubilisation par une solution normale de soude

Les valeurs des concentrations des différents oxydes en solution, indiquées ci contre, revèlent un type de dissolution tout à fait différent.

Le maximum de chaux est également trouvé dès la première journée mais il est très inférieur (11 mg/l au lieu de 150 mg/l).

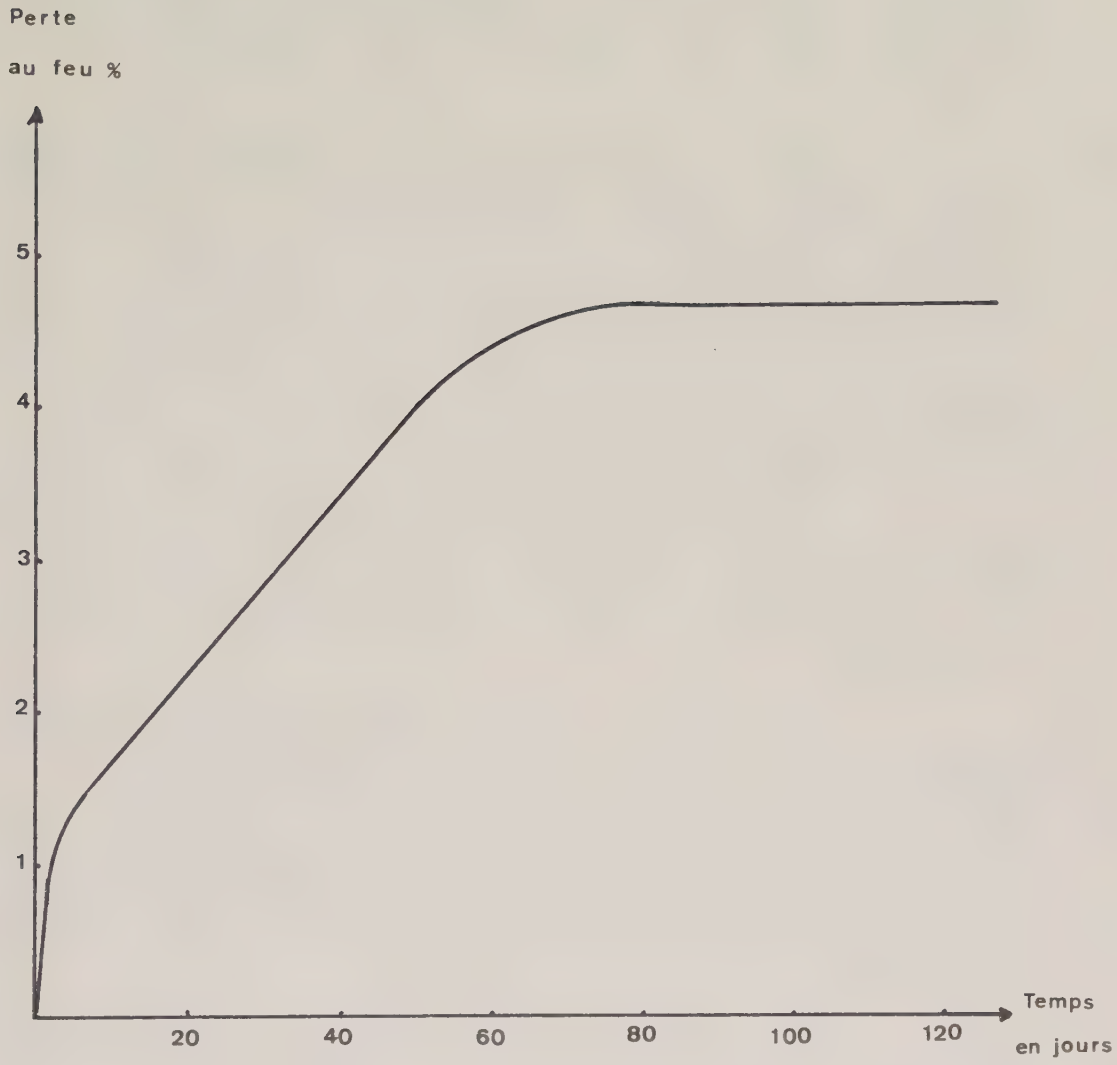


Fig 2 : Evolution de l'eau liée en fonction du temps

La silice croit de même qu'avec l'eau pure, mais les quantités trouvées sont à peu près le double.

Le fait nouveau est une solubilisation importante de l'alumine qui augmente régulièrement pendant les quatre premiers jours puis qui a tendance à se stabiliser.

Dès le quatrième jour, on constate que les grains cessent d'être indépendants et que le système commence à se rigidifier. C'est la manifestation du début de la prise, qui progresse ensuite pendant plusieurs semaines. Une partie de l'eau n'est plus évaporable à 100° et cette eau liée peut être déterminée par perte au feu.

La figure 2 montre l'évolution de la quantité d'eau liée au cours du temps. On voit que le phénomène se déroule à vitesse constante entre le 4 ème et le 60 ème jour.

Nous devons conclure que l'arrêt de la solubilisation des oxydes à partir du 4 ème jour n'est qu'une apparence. Le processus de dissolution se poursuit, mais il est compensé par la consommation de ces mêmes oxydes par une réaction de précipitation mutuelle qui donne naissance à des hydrates.

Il convenait donc de mettre ces hydrates en évidence et nous exposerons maintenant les techniques qui nous ont permis d'y parvenir.

CHAPITRE IV

MISE EN ÉVIDENCE DES PHASES HYDRATÉES

CHAPITRE IV - MISE EN EVIDENCE DES PHASES HYDRATEES

La simple observation à l'aide d'une loupe binoculaire à fort grossissement revèle la présence, sur les grains de 0,5 à 1 mm de diamètre maintenus 8 jours au contact avec la soude, d'un dépôt blanc qui ne préexiste pas sur le produit initial.

La microscopie optique classique donne peu de renseignements par suite de sa faible profondeur de champ.

C'est la microscopie électronique à balayage qui nous a apporté les éléments les plus probants.

Afin de rendre les observations intelligibles, nous avons été amenés à expérimenter une technique particulière de préparation des échantillons, qui permet de distinguer sans ambiguïté les néoformations des grains de laitiers originels.

Elle consiste à utiliser des grains calibrés entre 125 et 500 µ par un tamisage approprié suivi d'un lavage à l'eau, de façon a éliminer les plus fines particules, qui rempliraient les interstices entre les grains de plus grande dimension et masqueraient les cristaux que l'on désire observer.

La poudre séchée est introduite dans un tube cylindrique en plexiglass contenant une solution normale de soude, en prenant soin que le sédiment n'affleure pas tout à fait le niveau du liquide. Le tube, fermé, est conservé une semaine pendant laquelle la prise se développe. Après démoulage, on obtient un cylindre présentant une certaine cohésion. La grande porosité résultant du calibrage des grains permet d'effectuer un lavage par succion d'eau à travers la masse, afin d'éliminer la soude.

Les observations sont faites sur une cassure que l'on métallise sous vide à l'or-palladium. L'épaisseur de métallisation est de l'ordre de 100 Å.

Nous présentons ci-contre les vues les plus significatives. La photo 1 montre l'aspect de deux grains contigus. On voit qu'ils sont parsemés de cristaux lamellaires, implantés presque perpendiculairement à la surface des grains, et de dimension pratiquement uniforme de l'ordre de 50 µ.

On peut distinguer deux types de formations cristallines : le type A est constitué de monocristaux isolés, plans, présentant un faciès hexagonal presque parfait ; le type B est formé de feuillets multiples, légèrement gauches.

Cette photo montre de façon nette que la liaison matérielle entre les grains est assurée par une de ces formations cristallines (ici de type B), que l'on peut voir en détail sur la photo 2.

Les photos 3 et 4 représentent des formations typiques respectivement du type A et du type B. On remarquera que dans les deux cas la croissance des cristaux s'est faite en partant des microfissures du grain initial.

De tels cristaux ne peuvent, de toute évidence, s'être développés que par apport de leurs éléments constitutifs par l'intermédiaire de la solution dans laquelle ils baignent pendant la prise. Leur implantation extérieure au grain et leur faciès sont incompatibles avec un processus d'hydratation topochimique du laitier originel. Cette observation apporte donc un autre argument en faveur de la théorie de Le Chatelier appliquée à la prise du laitier, selon laquelle les éléments du liant anhydre passent en solution pour ensuite cristalliser sous forme d'hydrates.

La photo 5, correspondant à des temps de prise plus longs (4 semaines) met en évidence le développement, à la surface des grains, d'une néoformation ayant l'aspect d'un "gel".

Photo 1
Vue de deux grains contigus (x 200).

Photo 2
Pont cristallin entre deux grains (x 1000).

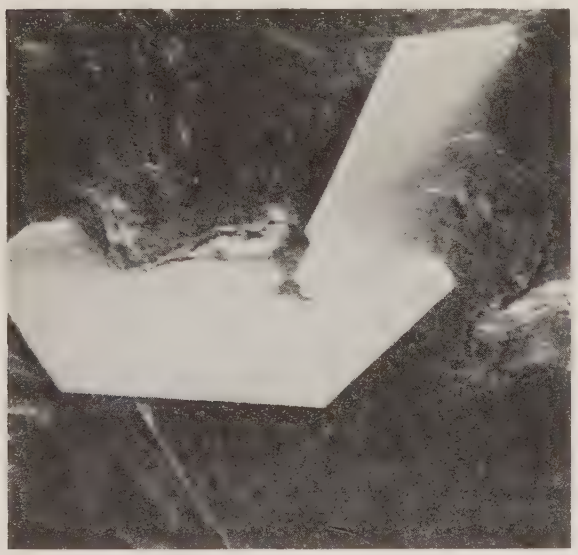


Photo 3
Formation de type A (x 1000).

Photo 4
Formation de type B (x 1000).

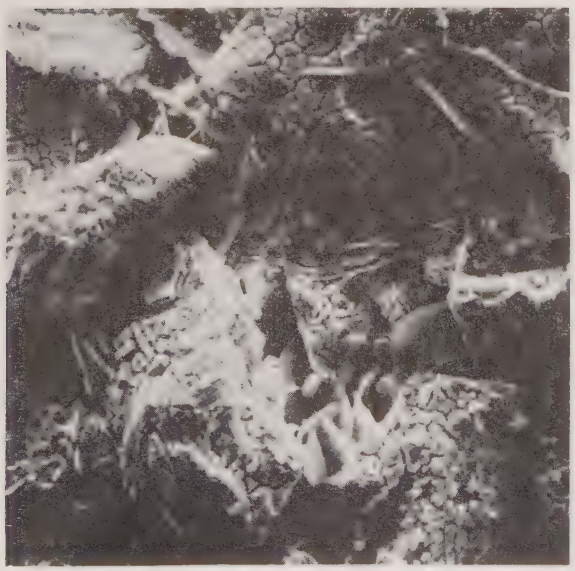


Photo 5
Grains recouverts de gel (x 200).

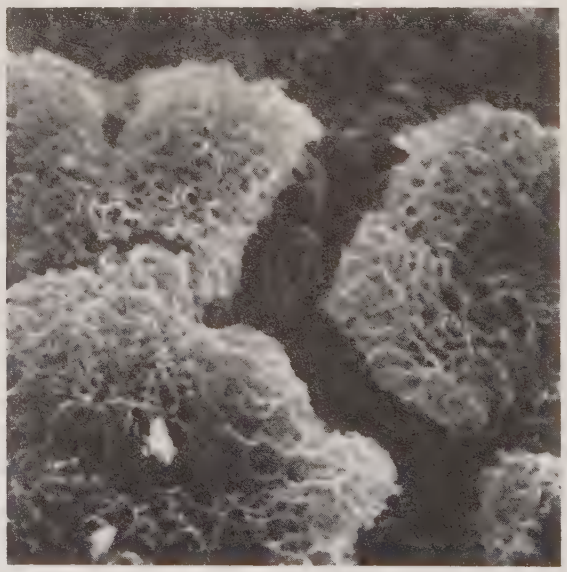


Photo 6
Détail du gel (x 3500).

SEPARATION DES HYDRATES

Le taux d'hydratation restant toujours faible, il est difficile de procéder à des identifications sur la pâte partiellement hydratée, les néoformations étant littéralement "noyées" dans le laitier résiduel anhydre. Il est donc necessaire d'effectuer des séparations. L'artifice précédemment employé pour la préparation des éprouvettes examinées au microscope à balayage et consistant à utiliser des grains calibrés facilite grandement la séparation de la partie hydratée.

On calibre les grains par tamisage en ne retenant que la fraction comprise entre 80 et 125 microns c'est à dire suffisamment fine pour que l'hydratation ait lieu à des vitesses acceptables tout en restant de dimension supérieure aux cristaux d'hydrates. Ces grains sont ensuite lavés pour éliminer les fines résiduelles. On peut ainsi faire la séparation par trois techniques différentes.

a) Technique de l'hydratation en suspension

On introduit dans un flacon de polyethylène 100 g de laitier calibré, 1 litre d'eau additionnée de l'activant basique. Le flacon est bouché et placé sur un dispositif de retournement à faible vitesse (1 tour/seconde).

Au bout de deux semaines, il surnage une suspension blanche qu'on sépare facilement par décantation. La suspension est filtrée et lavée et le résidu est conservé à l'abri de l'air.

b) Technique de l'hydratation en pâte avec mise en suspension.

On introduit dans un tube cylindrique en plexiglass 40 ml d'eau additionnée de l'activant et 100 g de laitier calibré. Le tube est fermé conservé le temps désiré. Après démoulage, l'éprouvette ainsi obtenue est désagrégée par écrasement doux dans un mortier de porcelaine. On introduit le produit desagrégé dans une fiole avec 500 ml

d'eau et on agite énergiquement. On laisse reposer une minute environ. Les grains se déposent et les hydrates restent en suspension. On décante puis on filtre la suspension et on recueille le résidu comme précédemment.

c) Technique d'hydratation en pâte avec insersion d'une lame.

Dans la pâte préparée dans les mêmes conditions que précédemment, on introduit au moment du gâchage une lame de verre ou mieux d'acier inoxydable ou de nickel poli, dans le plan diamétral de l'éprouvette.

Après démoulage de l'éprouvette, on décolle la lame au moyen d'un canif. On observe sur la lame une pellicule adhérente constituée d'hydrates et retenant quelques grains qu'on élimine en opérant sous une loupe binoculaire.

Cette technique est très intéressante car on obtient ainsi un dépôt identique à celui qu'on observe sur les grains, mais disposé sur un plan, ce qui rend possible l'analyse diffractométrique directe et les investigations au moyen d'instruments à faible profondeur de champ.

IDENTIFICATION DES HYDRATES

L'analyse diffractométrique X peut être effectuée sur les produits obtenus par mise en suspension et sur le dépôt adhérent sur les lames.

Elle montre que lorsque l'activant est la soude N, il se forme au cours des premiers jours de la prise de l'aluminate tétracalcique à 13 H_2O, généralement accompagné de ses produits de déshydratation ou de carbonatation.

Les raies principales de ce composé sont à 7,9 Å et 3,95 Å.

Il apparait ensuite de la gehlénite hydratée qui masque progressivement le précédent. Les raies principales de la gehlénite hydratée se situent à 12,6 Å, 6,3 Å et 4,2 Å.

Lorsque l'activant est la chaux éteinte en solution saturée ou en faible excès de chaux par rapport à la saturation les rayons X révèlent les mêmes phases et le même ordre d'apparition. Par contre, et ce résultat est essentiel pour la suite du présent travail, la gehlénite hydratée n'apparaît pas lorsque la chaux est ajoutée en quantité supérieure à 1% par rapport à l'eau. De façon plus précise, lorsque les rayons X révèlent la présence d'un reliquat de phase $Ca(OH)_2$, la gehlénite hydratée n'est jamais observée.

D'autre part, les rayons X permettent de déceler, uniquement dans le produit obtenu par hydratation en suspension,du silicate de calcium hydraté (C S H) caractérisé par sa raie à 14 Å.

L'absence de cette raie sur les diffractogrammes des produits obtenus par hydratation en pâte ne signifie pas nécessairement que la phase C S H ne se forme pas dans ces conditions. Ce composé est en effet souvent très mal cristallisé et les rayons X ne permettent pas avec certitude de le déceler.

La présence systématique d'une phase silicatée est suggérée par l'analyse chimique : les compositions centésimales des produits d'hydratation en suspension par activation à la soude 1 N et la chaux à 1% sont respectivement

	NaOH 1 N	$Ca(OH)_2$ 1%
CaO	33	32
Al_2O_3	13	13
SiO_2	20	17
perte au feu	34	38

Si l'on admet l'existence des trois phases silicate de calcium hydraté (C S H), aluminate tétracalcique hydraté (C_4AH_{13}) et gehlénite hydratée (C_2ASH_8), ces valeurs correspondent à la composition de phases suivante:

	NaOH 1 N	$Ca(OH)_2$ 1%
C S H	34	28
C_4AH_{13}	24	30
C_2ASH_8	35	31
humidité	7	11

En ce qui concerne les produits d'hydratation en pâte, si le C S H était absent, le rapport SiO_2/Al_2O_3 serait compris entre 0 et $\frac{60}{102}$ soit 0,56, valeurs correspondant aux rapports théoriques respectivement dans C_4AH_{13} et C_2ASH_8.

Or sur les produits d'hydratation en pâte séparés par mise en suspension, ce rapport est trouvé égal à 0,95 dans le cas de l'activation par la soude et à 1,25 dans le cas de l'activation par la chaux. La composition élémentaire ne peut donc pas être expliquée par la seule

présence de l'aluminate tétracalcique et de la gehlénite. L'utilisation de la microsonde nous a permis de résoudre ce problème. Cet appareil, basé sur l'émission d'un rayonnement X caractéristique de chaque élément sous l'effet d'un bombardement par un pinceau d'électrons, donne la composition élémentaire locale au point d'impact et permet d'obtenir la répartition des éléments sur la plage observée au moyen d'un dispositif de balayage.

Mise en évidence et localisation du silicate de calcium hydraté.

L'observation au microscope à balayage des grains de laitier hydratés révèle la présence à côté des cristaux hexagonaux d'aluminate et de gehlénite, d'une couche craquelée par la dessiccation ayant l'aspect d'un gel (photo 5) qu'on peut résoudre aux grossissements supérieurs (photo 6).

Il n'est pas possible d'analyser directement ce gel au moyen de la microsonde car cet appareil ne permet d'explorer que des surfaces planes. Le dépôt sur lame se prête par contre très bien à une telle investigation. Encore faut-il que ce dépôt soit semblable à ce qui est observé à la surface des grains. Cette similitude est révélée par le microscope à balayage et nous verrons plus loin l'importance sur le plan du mécanisme de la présence du gel à la surface de la lame.

La lame utilisée est en acier inoxydable, le verre étant à proscrire car il perturberait les analyses. L'activant était la soude 1 N.

La photo 7 montre en microscopie électronique à balayage une plage comportant deux lamelles hexagonales et le gel. La photo 8 est une vue en électrons absorbés du champ exploré par la microsonde. Cette vue apparait en négatif par rapport à la précédente et son inversion (photo 9) est très semblable quoiqu'avec une résolution bien moindre, à la vue en M E B.

DEPOT SUR LAME D'ACIER INOXYDABLE (x 700)

Photo 7
Vue au microscope à balayage.

Photo 8
Vue en électrons absorbés.

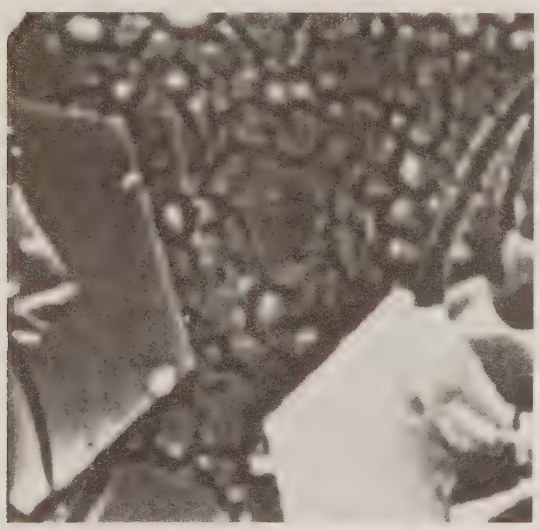


Photo 9
Vue en électrons absorbés (négatif).

Photo 10
Image X : Calcium.

Photo 11
Image X : Aluminium.

Photo 12
Image X : Silicium.

L'image X du calcium (photo 10) montre que cet élément est présent dans le gel aussi bien que dans les cristaux, qui sont toutefois plus riches.

L'image X de l'aluminium (photo 11) montre qu'il n'est présent que dans les cristaux, tandis que le silicium (photo 12) n'est trouvé que dans le gel.

On doit donc conclure que les cristaux sont constitués d'aluminate de calcium et le gel de silicate de calcium.

Il est possible de déterminer qualitativement les rapports molaires dans les deux types de formation. Le rapport CaO/Al_2O_3 est trouvé voisin de 4 dans les cristaux et le rapport CaO/SiO_2 est proche de 1 dans le gel.

Nous avons donc affaire à de l'aluminate tétracalcique et à un silicate monocalcique.

La présence d'un gel de silicate de calcium hydraté à la surface de la lame, donc externe aux grains apporte un élément décisif au problème du mécanisme de l'hydratation.

A la seule vue du gel présent sur toute la surface du grain, on pourrait penser que sa formation est topochimique c'est à dire qu'après l'extraction par la phase aqueuse des éléments qui contribuent à la formation des cristaux lamellaires, il reste un squelette silico-calcique sur lequel les molécules d'eau viennent se fixer. Cette "croûte" silicatée se développant alors vers l'intérieur du grain, par sa face interne. La présence d'un gel à la surface de la lame tend à prouver qu'il n'en est rien et que cette couche se développe par l'extérieur, à partir d'éléments provenant de la solution. Le mécanisme de Le Chatelier s'applique donc non seulement à la formation des cristaux hexagonaux mais aussi à celle du gel tobermoritique.

CHAPITRE V

THERMODYNAMIQUE DE LA PRISE

CHAPITRE V - THERMODYNAMIQUE DE LA PRISE

S'il est vrai, conformément à la théorie de Le Chatelier, que les hydrates sont "nourris" par la solution, leur nombre et leur nature dépendent uniquement de la composition de cette solution au moment de leur formation, la cristallisation des composés peu solubles obéissant à des lois thermodynamiques bien définies qui font intervenir les concentrations en solution et la stoechiométrie du corps néoformé.

C'est à ces lois que nous allons nous intéresser dans ce chapitre afin de préciser les conditions d'apparition et de développement des phases hydratées génératrices de la résistance des pâtes de laitier granulé.

La règle des phases.

Le nombre de phases existant dans un système en équilibre n'est pas quelconque. Gibbs a montré qu'il est lié à la variance du système, c'est à dire au nombre de paramètres descriptifs qui peuvent varier de façon arbitraire sans changer la nature de l'équilibre. C'est la règle des phases bien connues :

$$v = c + 2 - \varphi$$

Dans le processus de prise, cette loi fondamentale va se traduire par une limitation stricte du nombre de phases susceptibles d'apparaître et de se développer.

L'application de la règle de Gibbs présente quelques difficultés. En particulier, il est nécessaire de ne dénombrer que les phases en équilibre et d'exclure celles qui sont hors équilibre. D'après Le Chatelier, c'est le cas du produit anhydre, en l'occurrence la phase vitreuse constituée par le laitier.

Il existe donc autant de phases que de néoformations hydratées, plus une, la phase aqueuse, constituée par la solution interstitielle.

Nous nous intéresserons au système existant à pression et température ordinaires. Cette fixation de deux paramètres diminue la variance de deux unités et on a alors :

$$v = c - \varphi$$

Le nombre R de relations entre les paramètres descriptifs d'un système est égal par définition à la différence entre le nombre P de ces paramètres et la variance de l'équilibre c'est à dire qu'on a

$$R = P - v$$

L'état du système est entièrement défini par les concentrations en solution des C - 1 constituants indépendants autres que l'eau, et par conséquent

$$P = C - 1$$

d'où $R = C - 1 - v$

soit $R = \varphi - 1$

Comme il existe 1 phase liquide et $\varphi - 1$ phases solides, cela signifie que le nombre de relations entre les concentrations en solution est égal au nombre de phases solides.

Application de la règle des phases à la prise du laitier

Si les constituants principaux du laitier sont en nombre restreint, le nombre des constituants réels est assez grand. Parmi les constituants secondaires, plusieurs sont inertes. C'est le cas de l'oxyde de fer, mais aussi de la magnésie qui n'est pas trouvée dans les produits d'hydration. Les sulfures ne jouent probablement, en l'absence d'oxygène, aucun rôle important (*). Toutefois, dans les zones superficielles exposées à l'air, ils sont oxydés en sulfates et peuvent donner lieu à l'activation sulfatique. Dans les conditions réelles, il faut tenir compte également du gaz carbonique qui a tendance à être absorbé du fait que le milieu est basique.

(*) Les sulfures sont à l'origine de la coloration verte qui se développe au cours de la prise et qui est due à la formation de sulfure ferrique.

Les réactions parasitaires comme la sulfatation et la carbonatation ne sauraient être rendues responsable du phénomène de prise sous activation alcaline, puisqu'on l'observe en tubes fermés. De plus l'expérimentation sur des verres synthétiques montre que les trois constituants principaux (chaux, silice et alumine) suffisent à sa manifestation.

Nous avons donc le droit de raisonner sur un système idéal qui ne comporterait, en plus de ces trois constituants, que l'eau de gâchage, la base d'activation étant la chaux éteinte.

Les constituants indépendants étant au nombre de quatre, la règle de Gibbs s'écrit, à pression et température constantes,

$$v = 4 - \varphi$$

ou encore, en faisant intervenir le nombre $\varphi - 1$ de phases solides

$$v = 3 - (\varphi - 1)$$

Le système est bivariant s'il y a 1 phase solide
monovariant " " 2 " "
invariant " " 3 " "

Le laitier lui même n'étant pas compté pour une phase puisqu'il est hors équilibre, les phases solides sont constituées par les différents hydrates.

On voit qu'il n'est pas possible de trouver dans une pâte de laitier plus de trois phases hydratées stables. Cela ne signifie pas qu'il n'existe pas davantage de composés possibles, mais que parmi ceux-ci, trois seulement peuvent coexister.

La loi d'action de masse

Nous avons montré que le nombre R de relations entre les concentrations est égal au nombre $\varphi - 1$ de phases solides en équilibre avec la solution, c'est à dire qu'il existe une relation par phase solide.

Si la phase solide est un composé défini, on peut appliquer la loi d'action de masse à son équilibre de dissolution, ou ce qui revient au même, à son équilibre de formation. Quand il s'agit d'un composé ionique, et qui plus est peu soluble, la loi d'action de masse s'exprime par la constance du produit ionique, la constante étant appelée produit de solubilité

Exemple : La réaction de dissolution de la gehlénite hydratée peut s'écrire :

$$2CaO, Al_2O_3, SiO_2, 8H_2O \rightleftharpoons 2Ca^{2+} + 2AlO_4H_4^- + SiO_4H_3^- + OH^- + 4H_2O$$

La constance du produit ionique s'écrit

$$[Ca^{2+}]^2 . [AlO_4H_4^-]^2 . [SiO_4H_3^-] . [OH^-] = K$$

Nous obtenons bien une relation entre les concentrations des trois éléments Ca, Al et Si en solution, mais elle fait intervenir le terme $[OH^-]$ qui doit être éliminé. Cette élimination se fait en tenant compte de la neutralité électrique de la solution qui introduit la relation supplémentaire

$$\Sigma Z_i [A_i] = 0$$

où Z_i et $[A_i]$ sont respectivement la charge et la concentration de l'ion A_i.

Nous avons ici

$$2[Ca^{2+}] - [Al_2O_4H_4^-] - [SiO_4H_3^-] - [OH^-] = 0$$

Si nous tirons de cette dernière expression la valeur de OH^- et que nous la reportons dans l'expression du produit de solubilité, nous trouvons la relation cherchée

$$[Ca^{2+}]^2\ [AlO_4H_4^-]^2[SiO_4H_3^-]\ (2[Ca^{2+}] - [AlO_4H_4^-] - [SiO_4H_3^-]) = K_G$$

Elle est liée à la présence de la gehlenite hydratée.

Représentation graphique - Diagramme d'équilibre.

Si l'on porte sur trois axes de coordonnées rectangulaires les concentrations respectives de l'alumine, de la silice et de la chaux en solution, la relation liée à l'existence d'une phase donnée va exprimer l'équation d'une certaine surface. Ce sera la "surface de solubilité" de la phase considérée.

En présence de cette seule phase (en plus de la phase aqueuse), le système est bivariant et sa composition est représentée par un point quelconque situé sur cette surface.

Les surfaces de solubilité des différentes phases possibles vont se couper deux à deux suivant des lignes qui correspondent aux systèmes monovariants où 2 phases solides coexistent avec la solution.

Les lignes monovariantes concourent enfin en des points singuliers où la variance est nulle : ce sont les points invariants qui correspondent à la présence simultanée, en équilibre avec la phase aqueuse, de trois phases solides. Les valeurs de trois concentrations en chaux, silice et alumine de la solution sont alors parfaitement déterminées.

L'ensemble des surfaces de solubilité constitue le diagramme d'équilibre du système considéré, ici le système CaO, SiO_2, Al_2O_3, H_2O.

La connaissance de ce diagramme, ou du moins

sa forme générale, est indispensable à la compréhension des phénomènes de cristallisation des néoformations en cours de prise.

Sa détermination expérimentale, point par point est concevable, mais elle a jusqu'à présent rebuté les chercheurs. La raison est moins le nombre considérable d'analyses, délicates d'ailleurs, qu'un tel travail demanderait, que la difficulté d'atteindre de façon certaine les équilibres et la sensibilité de ces systèmes à des phénomènes parasites tels que la carbonatation, qui ne peut être évitée qu'à la condition de prendre des précautions très sévères.

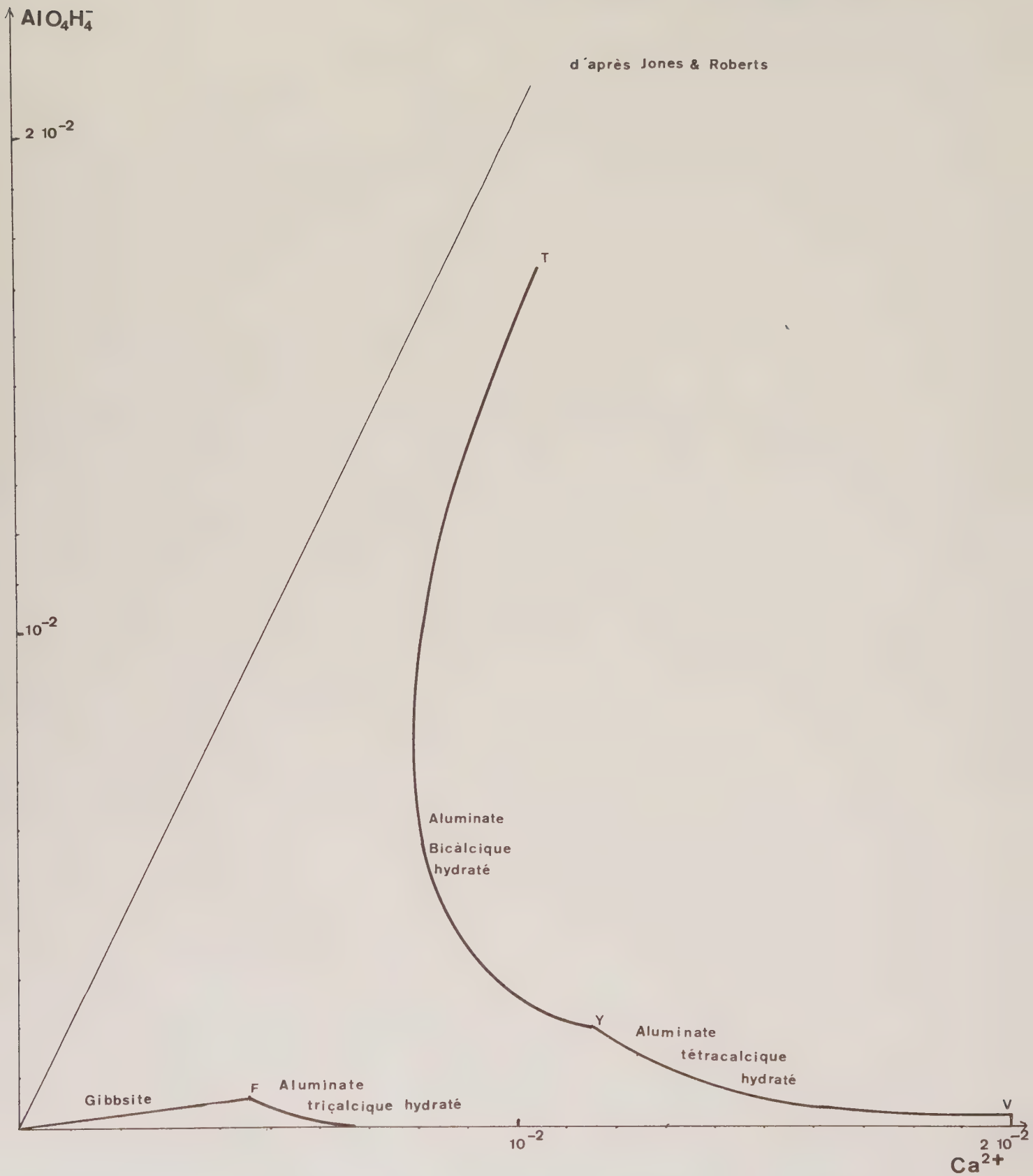
Nous avons pensé qu'il était possible d'aborder cette détermination avec un nombre restreint d'expériences en faisant intervenir la notion de produit de solubilité.

Avant de l'appliquer au système quaternaire CaO, SiO_2, Al_2O_3, H_2O, nous avons voulu vérifier qu'elle rendait compte des diagrammes ternaires de base CaO, Al_2O_3, H_2O et CaO, SiO_2, H_2O qui ont fait l'objet de nombreux travaux et dont la détermination point par point a conduit à des diagrammes qui ne sont plus controversés.

CHAPITRE VI

LE SYSTÈME CaO, Al_2O_3, H_2O

Fig 3 : Système CaO, Al_2O_3, H_2O



Chapitre VI - LE SYSTEME CAO, Al_2O_3, H_2O

Les aluminates de calcium hydratés

On connait quatre aluminates de calcium hydratés correspondant aux valeurs 1,2, 3 et 4 du rapport CaO/Al_2O_3.

L'aluminate monocalcique $CaO, Al_2O_3, 10\ H_2O$

L'aluminate bicalcique $2CaO, Al_2O_3, 8\ H_2O$

L'aluminate tricalcique $3CaO, Al_2O_3, 6\ H_2O$

L'aluminate tétracalcique $4CaO, Al_2O_3, nH_2O$ où n peut prendre les valeurs 19, 13, 11, et 7, le 1er terme étant la forme stable en présence de la solution.

Ces corps sont tous hexagonaux à l'exception de l'aluminate tricalcique qui est cubique.

De très nombreux travaux ont été consacrés au diagramme d'équilibre à différentes températures, et notamment au voisinage de l'ambiante. A la suite de R.Turriziani [31] nous nous sommes référés aux résultats de Jones et Roberts [32] établis à la température de 25°. L'aluminate monocalcique stable seulement au dessous de 22° n'apparait pas (fig. 3).

Ce diagramme fait ressortir le caractère métastable des aluminates bi et tétracalciques par rapport au tricalcique et à la gibbsite $Al(OH_3)$.

Les courbes de solubilité de ces deux composés se rejoignent en un point anguleux Y, correspondant à un système invariant que certains auteurs contestent [33]. Pour ces derniers, la partie supérieure de la courbe correspondrait à une série de solutions solides entre le bicalcique et le tétracalcique et la courbe globale serait continue.

Nous nous proposons de montrer que l'on peut rendre compte de ces courbes par application de la notion de produit de solubilité, et que la résolutions de leurs équations conduit à un point invariant ayant exactement la position du point Y du diagramme de Jones et Roberts.

Réactions de formation

Les aluminates bi et tétracalciques hydratés se forment l'un et l'autre en milieu alcalin. La forme ionique de Al est dans ces conditions $AlO_4H_4^-$ [34].

$$2\ Ca^{2+} + 2AlO_4H_4^- + 2\ OH^- + 3H_2O \rightleftharpoons 2\ CaO,\ Al_2O_3\ ,\ 8H_2O$$
$$4\ Ca^{2+} + 2AlO_4H_4^- + 6\ OH^- + 12H_2O \rightleftharpoons 4\ CaO,\ Al_2O_3\ ,19H_2O$$

Expression des produits de solubilité

Les produits de solubilité comportent trois facteurs, puisqu'il faut tenir compte, en plus des activités de Ca^{2+} et $AlO_4H_4^-$ (que nous assimilons aux concentrations), de l'activité de l'ion OH^- qui intervient dans l'écriture des réactions de formation.

On aura donc

$$[Ca]^2\ [AlO_4H_4]^2\ [OH]^2 = S_2$$
$$[Ca]^4\ [AlO_4H_4]^2\ [OH]^6 = S_4$$

On peut écrire plus simplement ces expressions en posant

$$S_2' = \sqrt{S_2} \quad \text{et} \quad S_4' = \sqrt{S_4}$$

Il vient alors

$$[Ca]\ [AlO_4H_4]\ [OH] = S_2' \qquad (1)$$
$$[Ca]^2\ [AlO_4H_4]\ [OH]^3 = S_4' \qquad (2)$$

Equations des courbes de solubilité

Nous nous plaçons dans le système de coordonnées :

$$x = [Ca^{2+}]$$
$$y = [AlO_4H_4^-]$$

La neutralité électrique de la solution impose la relation supplémentaire :

$$2\ [Ca^{2+}] = [AlO_4H_4^-] + [OH^-]$$

d'où l'on tire :

$$[OH^-] = 2\,[Ca^{2+}] - [AlO_4H_4^-]$$

En reportant dans les expressions des produits de solubilité, et en remplaçant $[Ca^{2+}]$ par x et $[AlO_4H_4^-]$ par y, on obtient les équations des courbes de solubilité :

$xy(2x-y) = S_2'$ (1) pour l'aluminate bicalcique

et

$x^2y\,(2x-y)^3 = S_4'$ (2) pour l'aluminate tétracalcique

On remarque tout d'abord que l'allure hyperbolique des courbes de solubilité expérimentales est compatible avec des équations du type (1) et (2).

Pour tester la constance des produits de solubilité, on doit calculer la valeur des expressions

$$\text{colog } x + \text{colog } y + \text{colog } (2x-y) = p\,S_2'$$

et $2\,\text{colog } x + \text{colog } y + 3\,\text{colog } (2x-y) = p\,S_4'$

pour des couples (x,y) correspondant à des points régulièrement espacés le long des courbes T Y et Y V de Jones et Roberts.

Les valeurs ainsi obtenues sont remarquablement constantes.

On trouve $p\,S_2' = 6{,}30 \pm 0{,}05$

$p\,S_4' = 11{,}60 \pm 0{,}05$

Les équations des courbes de solubilité sont donc :

$x\,y\,(2x-y) = 10^{-6,3}$ pour l'aluminate bicalcique

et $x'y\,(2x-y)^3 = 10^{-11,6}$ pour l'aluminate tétracalcique

Remarque sur la forme de la courbe de solubilité de l'aluminate bicalcique

La courbe représentative de la fonction

$$x\,y\,(2x-y) = \text{cte}$$

présente trois asymptotes $x = 0$, $y = 0$, $y = 2x$.

Mathématiquement, cette courbe comporte trois branches comprises entre ces asymptotes, mais seule la branche comprise entre l'axe des x et la droite y = 2 x, qui correspond à des valeurs positives de x et de y a une signification physique.

L'existence de l'asymptote y = 2 x se traduit par un renversement de pente à la partie supérieure de la courbe et par une tangente verticale correspondant à un minimum de x, c'est à dire de la concentration en Ca^{2+}.

Pour le montrer, écrivons l'équation (1)

$$x\ y\ (2\ x - y) = S_2'$$

sous la forme

$$y^2 - 2\ x\ y + \frac{S_2'}{x} = 0$$

et considérons cette expression comme une équation du second degré en y.

Les racine sont

$$y = x \pm \sqrt{x^2 - \frac{S_2'}{x}}$$

On voit que les racines n'existent que pour $x \geq \sqrt[3]{S_2'}$

Pour $x = \sqrt[3]{S_2'}$, on a une racine double y = x.

En prenant $10^{-6,3}$ pour valeur de S_2', on obtient les valeurs numériques de x et de y au point de tangente verticale

$$x = y = 0,8\ 10^{-2}$$

En se reportant à la courbe expérimentale de Jones et Roberts, on constate qu'en ce point, il existe effectivement une tangente verticale (fig.3).

Calcul des coordonnées du point invariant Y

On obtient les coordonnées du point d'intersection Y entre les deux courbes en résolvant le système d'équation

$$x\ y\ (2x-y) = 10^{-6,3} \qquad (5)$$

$$x^2\ y\ (2x-y)^3 = 10^{-11,6} \qquad (6)$$

Elevons l'équation (5) au carré

$$x^2\ y^2\ (2x-y)^2 = 10^{-12,6} \qquad (7)$$

Divisons membre à membre l'équation (6) par l'équation (7)

Il vient $$\frac{2x-y}{y} = 10 \qquad (8)$$

En divisant membre à membre (5) par (8) et en transformant (8) on obtient le système d'équations simples

$$x\ y^2 = 10^{-7,3} \qquad (9)$$

$$y = \frac{2}{11}\ x \qquad (10)$$

En remplacant dans (9) y par sa valeur tirée de (10)

$$\frac{4}{121}\ x^3 = 10^{-7,3}$$

d'où $$x^3 = \frac{121}{4} \cdot 10^{-7,3} = 10^{-1,48} \cdot 10^{-7,3} = 10^{-5,82}$$

soit $$x = 10^{-1,94} = 1,15\ 10^{-2}$$

on en tire

$$y = 2,1.10^{-3}$$

Les concentrations au point invariant sont donc

$$[Ca^{2+}] = 1,15\ 10^{-2}$$

$$[AlO_4H_4^-] = 2,1\ 10^{-3}$$

Ces valeurs correspondent très exactement aux coordonnées du point Y du diagramme de Jones et Roberts, ce qui constitue un argument très fort en faveur de l'existence effective de ce point invariant.

CHAPITRE VII

LE SYSTÈME CaO, SiO_2, H_2O

CHAPITRE VII - LE SYSTEME CaO , SiO_2, H_2O

Les Silicates de calcium hydratés

La chimie des silicates de calcium hydratés (C S H ou Tobermorites) est au centre du problème de la prise du ciment portland.

Si l'on suit certains spécialistes qui font autorité en la matière, ces composés, souvent mal cristallisés, semblent défier la loi des proportions définies. Sur la base d'analyses centésimales, les uns les considèrent comme non stoechiométriques et susceptibles de variations continues de composition tandis que d'autres leur attribuent des formules du type $mCaO,n\ SiO_2,\ pH_2O$ où m, n et p prennent des valeurs qui ne sont pas forcément entières et qui peuvent atteindre 5 ou 6.

Nous pensons que cette façon de voir n'apporte strictement rien de plus que l'analyse centésimale et qu'elle interdit toute conclusion d'ordre qualitatif. De caractère purement descriptif, elle cache la nature profonde de l'association entre le C S H et l'hydroxyde de calcium qui sont les produits d'hydratation des silicates calciques anhydres.

S'il se forme des solutions solides, c'est entre des composés définis et il est inutile d'attribuer des stoechiométries compliquées aux composés limites. Si l'association est d'une autre nature et que l'imbrication des deux phases prévues par la règle de Gibbs a pour origine la simultanéité de leur formation dans des domaines de très petite étendue, on escamote un problème qui est peut être la clé des propriétés mécaniques remarquables du ciment.

Nous avons été séduit par les conceptions des chercheurs américains Greenberg, Chang et Anderson [35], qui pour introduire la notion si féconde de produit de solubilité, ont été amenés à considérer tout simplement les silicates de

calcium hydratés comme les deux sels de calcium de l'acide orthosilicique SiO_4H_4, qui n'a que deux hydrogènes acides, et à écrire les formules

$(SiO_4H_3)_2Ca$ ortho disilicate de calcium

et SiO_4H_2Ca ortho silicate de calcium

Cette idée avait été émise pour la première fois en 1934 par Flint et Wells[36] qui étudièrent par voie expérimentale le système CaO, SiO_2,H_2O, aboutissant à un diagramme auquel on se refère encore aujourd'hui (fig.4).

Nous montrerons dans les pages qui vont suivre que la considération des produits de solubilité permet de reconstituer de façon très satisfaisante le diagramme de Flint et Wells, et de conclure à la validité de l'hypothèse de Greenberg et coll. sur la stoechiomètrie de la tobermorite.

Il est conseillé au lecteur de passer rapidement sur ces calculs assez complexes qui risqueraient de lui faire perdre le fil de notre raisonnement. Il nous a semblé que c'eût été prêter le flanc à une critique très sérieuse que d'appliquer ces notions au système quaternaire CaO, Al_2O_3, SiO_2,H_2O sans avoir au préalable démontré qu'elles rendaient compte des deux systèmes ternaires de base.

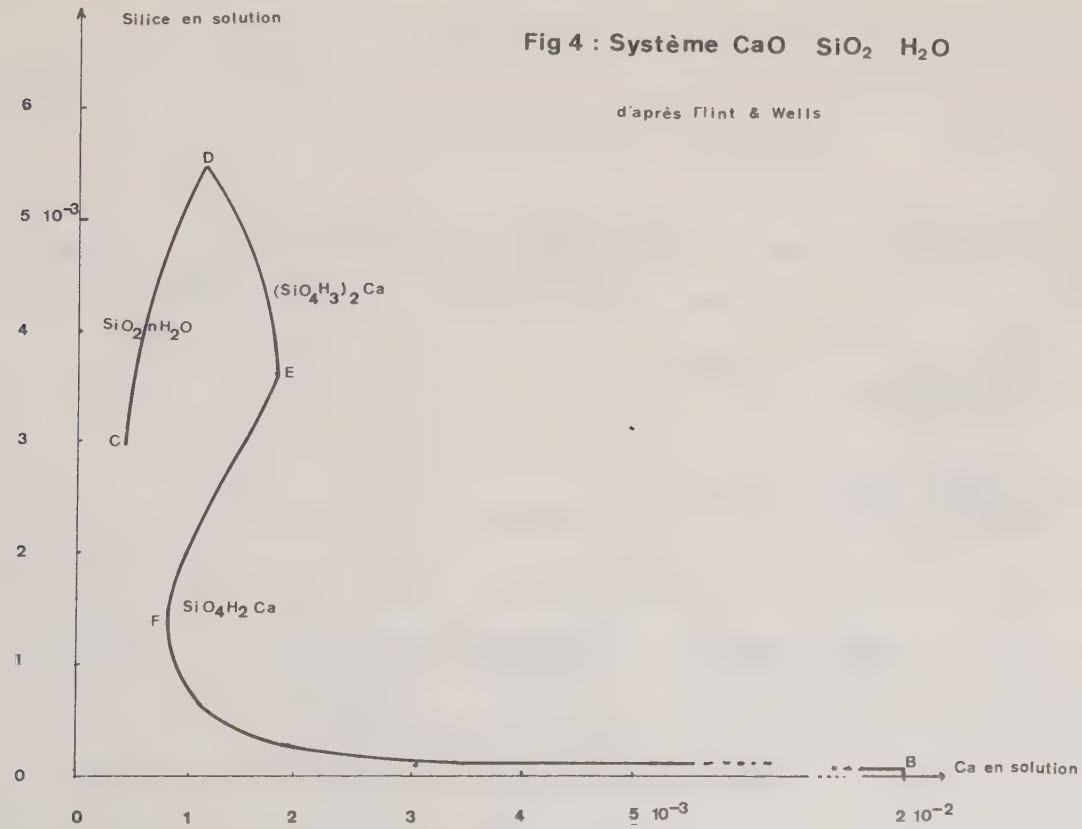


Fig 4 : Système CaO SiO_2 H_2O

d'après Flint & Wells

Les diverses formes de la silice en solution

Les silicates de calcium hydratés se forment, comme les aluminates, en milieu alcalin, mais alors que l'alumine était rencontrée, à ces pH, uniquement sous forme d'ions $AlO_4H_4^-$, la silice peut se trouver, suivant les cas, sous forme d'acide orthosilicique SiO_4H_4 ou d'ions siliciques $SiO_4H_3^-$ et $SiO_4H_2^{2-}$.

Les concentrations en ces diverses formes sont reliées par les constantes d'acidité de l'acide silicique * [37]

$SiO_4H_4 \rightleftharpoons SiO_4H_3^- + H^+$ $\quad pK_1 = 9,6$ d'après G. Charlot

$SiO_4H_3^- \rightleftharpoons SiO_4H_2^{2-} + H^+$ $\quad pK_2 = 12,7$ id.

Les formes prépondérantes suivant le pH sont donc

SiO_4H_4 jusqu'à pH 9,6

$SiO_4H_3^-$ de pH 9,6 à pH 12,7

$SiO_4H_2^{2-}$ au dessus de pH 12,7

[*] La loi d'action de masse appliquée aux équilibres de dissociation de l'acide silicique peut se mettre sous la forme

$$\frac{[SiO_4H_3^-][H^+]}{[SiO_4H_2^{2-}]} = 10^{-9,6}$$

et $$\frac{[SiO_4H_4^{2-}][H^+]}{[SiO_4H_3^-]} = 10^{-12,7}$$

ou encore, en prenant le produit ionique de l'eau $[OH^-][H^+] = 10^{-14}$

$$[SiO_4H_3^-] = [SiO_4H_4]\frac{[OH^-]}{10^{-4,4}} = [SiO_4H_4]\frac{[OH^-]}{4\ 10^{-5}}$$

et $$[SiO_4H_2^{2-}] = [SiO_4H_3^-]\frac{[OH^-]}{10^{-1,3}} = [SiO_4H_3^-]\frac{[OH^-]}{5\ 10^{-2}}$$

La solubilité de l'acide silicique en présence de silice

$$SiO_2 + 2H_2O \rightleftarrows SiO_4H_4$$

solide solution

est régie par la loi d'action de masse, qui se réduit à

$$[SiO_4H_4] = K$$

Cette solubilité est notable. Elle est, d'après Scheel, Fleischer et Klemperer cités par Pascal [38] égale à 167 mg/l soit $2,8\ 10^{-3}$ mole/litre pour la silice amorphe.

Courbe de solubilité de la silice dans l'eau de chaux

(Branche C D du diagramme de Flint et Wells)

Nous utiliserons les équations vues p.44

$$[SiO_4H_4] = K = 2,8\ 10^{-3} \qquad (1)$$

$$[SiO_4H_3^-] = [SiO_4H_4]\ \frac{[OH^-]}{4.10^{-5}} \qquad (2)$$

$$[SiO_4H_2^{2-}] = [SiO_4H_3^-]\ \frac{[OH^-]}{5.10^{-2}} \qquad (3)$$

On doit d'autre part tenir compte de l'électroneutralité de la solution

$$2[Ca^{2+}] = 2[SiO_4H_2^{2-}] + [SiO_4H_3^-] + [OH^-] \qquad (4)$$

Montrons tout d'abord que les ions OH^- peuvent être négligés devant les ions $SiO_4H_3^-$

d'après (2)

$$[OH^-] = 4.10^{-5}\ \frac{[SiO_4H_3^-]}{[SiO_4H_4]}$$

Le rapport des concentrations en OH^- et $SiO_4H_3^-$ est donc

$$\frac{[OH^-]}{[SiO_4H_3^-]} = \frac{4.10^{-5}}{[SiO_4H_4]} = \frac{.4.10^{-5}}{2,8\ 10^{-3}} \text{ soit } \frac{15}{1.000} \qquad (5)$$

Il s'ensuit que les ions $SiO_4H_2^{2-}$ peuvent aussi être négligés.

En effet, la silice totale en solution étant au plus égale à 5.10^{-3}, $[SiO_4H_3^-]$ est inférieur à cette valeur.

d'après (5)

$$[OH^-] = \frac{15}{1.000}[SiO_4H_3^-]$$

donc $[OH^-] < 15.10^{-3}.\ 5.10^{-3}$ soit $0{,}75.10^{-4}$

Le rapport des concentrations des ions $SiO_4H_3^-$ est d'après (3)

$$\frac{[SiO_4H_2^{2-}]}{[SiO_4H_3^-]} = \frac{[OH^-]}{5.10^{-2}} < \frac{0{,}75.10^{-4}}{5.10^{-2}} \quad \text{soit } 1{,}5\ 10^{-3} \qquad (6)$$

En définitive, la relation d'électroneutralité se réduit à

$$2[Ca^{2+}] = [SiO_4H_3^-] \qquad (7)$$

La silice totale en solution est la somme de $[SiO_4H_3^-]$ et de $[SiO_4H_4]$, donc

$$2[Ca^{2+}] = [Sil_{tot}] - [SiO_4H_4]$$

La courbe de solubilité est donc une droite d'équation

$$[Sil_{tot}] = [SiO_4H_4] + 2\,[Ca^{2+}]$$

soit $$\boxed{[Sil_{tot}] = 2{,}8\ 10^{-3} + 2\,[Ca^{2+}]} \qquad (8)$$

Le long de cette droite, la solution ne comporte que des ions $SiO_4H_3^-$ compensés électriquement par des ions Ca^{2+}, et une quantité fixe d'acide silicique électriquement neutre.

Courbe de solubilité de Ca $[SiO_4H_3]_2$

(Branche D E du diagramme de Flint et Wells).

Dans le domaine d'existence de ce composé, la silice existe en solution sous les formes SiO_4H_4 et $SiO_4H_3^-$, liées par la relation

$$[SiO_4H_4] = [SiO_4H_3^-] \frac{4.10^{-5}}{[OH^-]} \qquad (1)$$

La silice totale est donc

$$[Sil_{tot}] = [SiO_4H_3^-]\left(1 + \frac{4.10^{-5}}{[OH^-]}\right) \qquad (2)$$

Le produit de solubilité de $Ca(SiO_4H_3)_2$ s'écrit

$$[Ca^{2+}] [SiO_4H_3^-]^2 = K_3 \qquad (3)$$

d'après Greenberg, Chang et Anderson, $K_3 = 10^{-8,5}$

L'électroneutralité de la solution fournit une relation supplémentaire

$$2[Ca^{2+}] = [OH^-] + [SiO_4H_3^-] \qquad (4)$$

D'après (3) $[SiO_4H_3^-] = \sqrt{\frac{K_3}{[Ca^{2+}]}}$

et d'après (4)

$$[OH^-] = 2[Ca^{2+}] - [SiO_4H_3^-].$$

en reportant dans (2), on obtient l'équation de la courbe de solubilité

$$[Sil_{tot}] = \sqrt{\frac{K_3}{[Ca^{2+}]}} \left(1 + \frac{10^{-5}}{2[Ca^{2+}] - \sqrt{\frac{K_3}{[Ca^{2+}]}}} \right) \qquad (5)$$

Cette expression, assez compliquée, permet néanmoins de voir que la courbe présente une asymptote verticale. Elle prend en effet une valeur infinie lorsque $2[Ca^{2+}] - \frac{K_3}{[Ca^{2+}]} = 0$

c'est à dire lorsque $[Ca^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{K_3}{4}}$ (6)

Le calcul numérique permet de tracer la courbe point par point.

Le tableau 2.1 donne les valeurs des concentrations calculées à partir de $K_3 = 10^{-8,5}$.

Ce tableau donne l'explication de la chute extrêmement rapide de la concentration en silice totale. Elle est due pour l'essentiel à la disparition de l'acide silicique. La forme $SiO_4H_3^-$ diminue assez peu mais l'écart entre $2[Ca^{2+}]$ et $[SiO_4H_3^-]$, qui correspond à $[OH^-]$, pratiquement nul au départ, devient notable.

Le terme $\frac{4.10^{-5}}{[OH^-]}$ de la formule (1) tend rapidement vers zéro quand $[OH^-]$ dépasse 4.10^{-5}.

Si l'on compare la courbe calculée avec la courbe expérimentale de Flint et Wells, on s'aperçoit que cette dernière comporte effectivement une chute presque verticale de la concentration de la silice en solution, mais pour une concentration en calcium égale à 0,95 g/l exprimée en CaO, ou $1,7\ 10^{-3}$ mole/l soit près du double de la valeur calculée à partir de la constante de Greenberg. (fig. 5).

Tableau 2

Courbe de solubilité de l'ortho disilicate de calcium

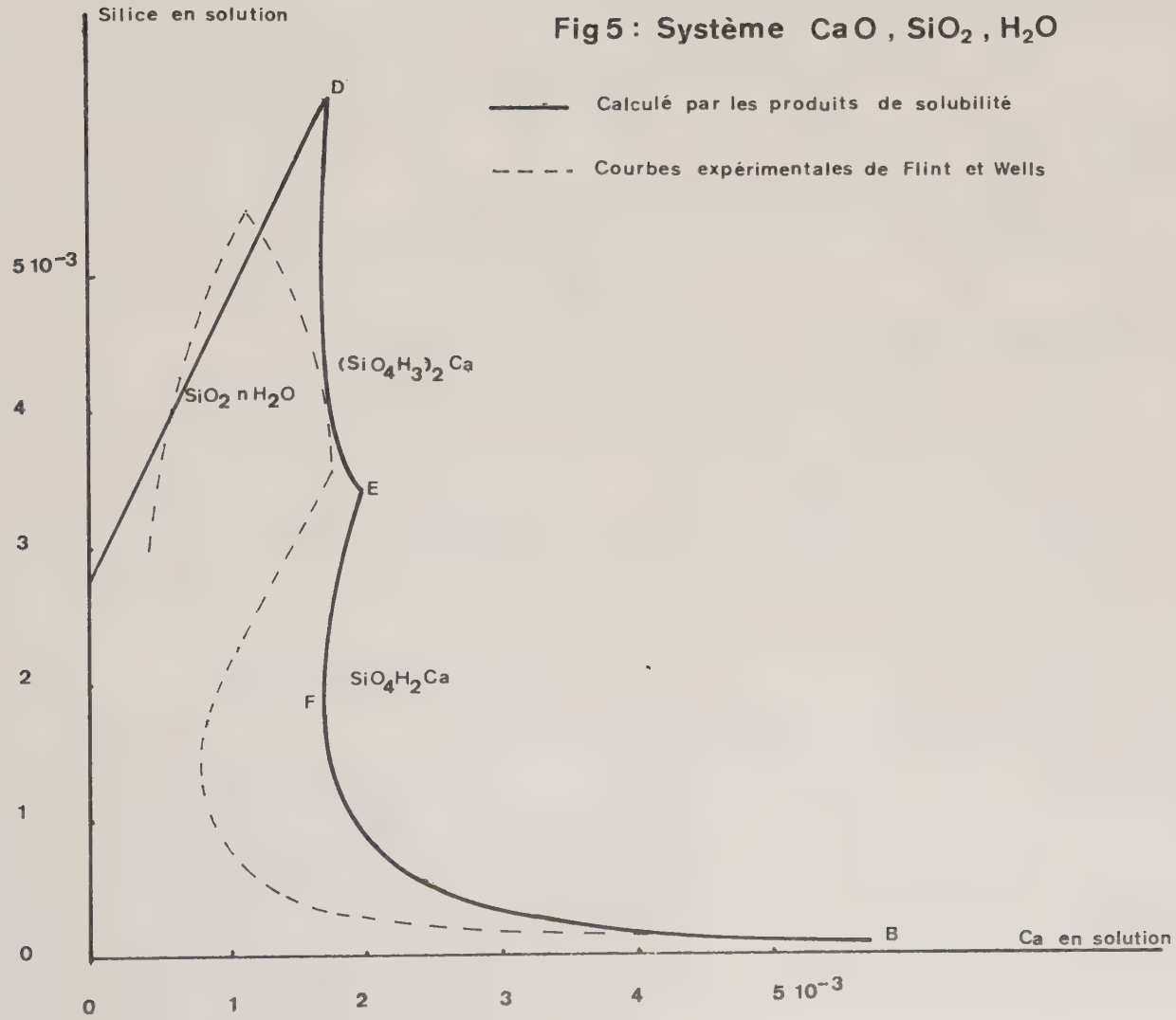
(valeurs calculées)

eau 2.1 - pour $K_3 = 10^{-8,5}$ (Greenberg)

a^{2+}]	$[SiO_4H_3^-]$	$[OH^-]$	$[SiO_4H_4]$	$[Sil_{tot}]$
933	1,866	0		
935	1,84	0,03	3,07	4,91
955	1,82	0,09	2,27	4,09
0	1,80	0,20	0,36	2,16
1	1,70	0,50	0,21	1,91
3	1,55	1,09	0,06	1,61
5	1,45	1,57	0,04	1,49

Tableau 2.2 - pour $K_3 = 10^{-7,7}$ (d'après Flint)

$[Ca^{2+}]$	$[SiO_4H_3^-]$	$[OH^-]$	$[SiO_4H_4]$	$[Sil_{tot}]$
1,72	3,40	0,04	3,40	6,80
1,74	3,39	0,09	1,50	4,89
1,76	3,37	0,15	0,90	4,27
1,80	3,33	0,27	0,50	3,83
1,85	3,29	0,41	0,32	3,61
1,90	3,24	0,56	0,23	3,47
2,00	3,16	0,84	0,19	3,35



La formule (6) permet de calculer une valeur de de la constante compatible avec les données de Flint et Wells.

$$K_3 = 4\,[Ca^{2+}_{\infty}]^3$$

$$= 4\,(1{,}7.10^{3})^3 = 2.10^{-8}$$

$$\boxed{K_3 = 10^{-7{,}7}}$$

Le tableau 2.2. donne les concentrations correspondant à cette valeur de la constante $K_3 = [Ca^{2+}][SiO_4H_3^-]^2$.

Le point invariant D correspondant à la coexistence du gel de silice et de $Ca(SiO_4H_3)_2$ se trouve à l'intersection de cette courbe avec la droite de solubilité du gel de silice vue plus haut. Ses coordonnées sont :

$[Ca^{2+}] = 1{,}71\ 10^{-3}$ soit 95 mg/l CaO

$[Sil_{tot}] = 7{,}0\ \ 10^{-3}$ soit 0,42 g/l SiO_2

Courbe de Solubilité de $Ca\ SiO_4H_2$

(branche E B du diagramme de Flint et Wells

1. Les deux expressions du produit de solubilité

Montrons que le produit de solubilité

$$[Ca^{2+}].[SiO_4H_2^{2-}] = K_4 \qquad (1)$$

peut se mettre sous une autre forme, également utile pour les calculs et pour l'interprétation.

on a

$$[SiO_4H_2^{2-}] = [SiO_4H_3^-]\frac{[OH^-]}{K_2} \qquad (2)$$

Reportons dans(1)

il vient

$$[Ca^{2+}][SiO_4H_3^-]\frac{[OH^-]}{K_2} = K_4$$

ou encore $[Ca^{2+}]\ [SiO_4H_3^-][OH^-] = K_2K_4$ (3)

Cette expression nous montre que la formule ionique du sel peut s'écrire

$Ca\ SiO_4H_3\ OH$ c'est à dire $CaO,\ SiO_2,\ 2H_2O$

aussi bien que

$Ca\ SiO_4H_2$ c'est à dire $CaO,\ SiO_2,\ H_2O$

La thermodynamique ne renseigne donc pas, comme on pouvait s'y attendre, sur le nombre d'H_2O de la formule. Plus exactement, elle ne tranche pas entre deux possibilités.

2. Calcul numérique de la courbe de solubilité

On part des expressions (1), (2) et (3) auxquelles il faut adjoindre

$$[SiO_4H_3^-] = [SiO_4H_4]\frac{[OH^-]}{K_1} \quad (4)$$

$$[Sil_{tot}] = [SiO_4H_4] + [SiO_4H_3^-] + [SiO_4H_2^{2-}] \quad (5)$$

et l'équation d'électroneutralité

$$2[Ca^{2+}] = [SiO_4H_3^-] + 2[SiO_4H_2^{2-}] + 2[OH^-] \quad (6)$$

L'équation (3) peut s'écrire

$$[SiO_4H_3^-][OH] = \frac{K_2K_4}{[Ca^{2+}]} \quad (7)$$

et l'équation (6)

$$[SiO_4H_3^-] + [OH^-] = 2\ [Ca^{2+}] - 2\ [SiO_4H_2^{2-}]$$

ou encore, en tenant compte de (1)

$$[SiO_4H_3^-] + [OH^-] = 2[Ca^{2+}] + \frac{2K_4}{[Ca^{2+}]} \qquad (8)$$

$[SiO_4H_3^-]$ et $[OH^-]$ sont donc deux quantités dont on connait la somme par l'équation(8) et le produit par l'équation (7).

Elles sont racines d'une équation du second degré de forme

$$x^2 + bx + c = 0 \qquad (9)$$

avec $$b = -2[Ca^{2+}] + \frac{2K_4}{[Ca^{2+}]}$$

et $$c = \frac{K_2K_4}{[Ca^{2+}]}$$

Le discriminant réduit est

$$\Delta' = \left([Ca^{2+}] - \frac{K_4}{[Ca^{2+}]}\right)^2 - \frac{K_2K_4}{[Ca^{2+}]}$$

$$= [Ca^{2+}]^2 - 2K_4 + \frac{K_4^2}{[Ca^{2+}]^2} - \frac{K_2K_4}{[Ca^{2+}]}$$

le terme $\frac{K_4^2}{[Ca^{2+}]^2}$ est de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-10} et peut être négligé

donc $$\Delta' = [Ca^{2+}]^2 - 2K_4 - \frac{K_2K_4}{[Ca^{2+}]}$$

Les racines sont

$$x = [Ca^{2+}] - \frac{K_4}{[Ca^{2+}]} \pm \sqrt{\Delta'}$$

Physiquement, il existe deux ensembles de solutions correspondant à l'interversion de $[SiO_4H_3^-]$ et de $[OH^-]$

$$a)\quad [SiO_4H_3^-] = [Ca^{2+}] - \frac{K_4}{[Ca^{2+}]} + \sqrt{\Delta'} \qquad (10)$$

$$\text{et}\quad [OH^-] = [Ca^{2+}] - \frac{K_4}{[Ca^{2+}]} - \sqrt{\Delta'} \qquad (11)$$

$$b)\quad [SiO_4H_3^-] = [Ca^{2+}] - \frac{K_4}{[Ca^{2+}]} - \sqrt{\Delta'} \qquad (10bis)$$

$$\text{et}\quad [OH^-] = [Ca^{2+}] - \frac{K_4}{[Ca^{2+}]} + \sqrt{\Delta'} \qquad (11bis)$$

On a une racine double pour $\Delta' = 0$, c'est à dire pour

$$[Ca^{2+}]^2 = 2\,K_4 - \frac{K_2K_4}{[Ca^{2+}]}$$

Cela signifie que la courbe de solubilité présente une tangente verticale pour une certaine valeur de la concentration en $[Ca^{2+}]$.

Ce résultat est en parfait accord avec le diagramme de Flint et Wells dont il explique la forme.

Le premier ensemble de solutions correspond à la partie de la courbe situé au dessus du point F, et le second à la partie située au dessous.

Equation approchée de la courbe de solubilité :

Le problème est d'exprimer la concentration en silice totale c'est à dire $[SiO_4H_4] + [SiO_4H_3^-] + [SiO_4H_2^{2-}]$, uniquement en fonction de Ca^{2+} et des diverses constantes.

$[SiO_4H_4]$ doit être calculé à partir de l'expression

$$[SiO_4H_4] = [SiO_4H_3^-] \frac{K_1}{[OH^-]}$$

$$= K_1 \frac{- b \pm \sqrt{\Delta'}}{- b \mp \sqrt{\Delta'}}$$

$[SiO_4H_2^{2-}]$ a une expression simple et est égal à $\frac{K_4}{[Ca^{2+}]}$

Par conséquent

$$[Sil_{tot}] = [Ca^{2+}] - \frac{K_4}{[Ca^{2+}]} \pm \sqrt{\Delta'} + \frac{K_4}{[Ca^{2+}]} + K_1 \frac{- b \pm \sqrt{\Delta'}}{- b \mp \sqrt{\Delta'}}$$

il vient

$$[Sil_{tot}] = [Ca^{2+}] \pm \sqrt{\Delta'} + K_1 \frac{- b \pm \sqrt{\Delta'}}{- b \mp \sqrt{\Delta'}} \qquad (12)$$

Le dernier terme, qui correspond à SiO_4H_4, a une expression compliquée lorsqu'on explicite par rapport à Ca^{2+}. Il peut être négligé pour la partie inférieure de la courbe lorsque Ca^{2+} devient supérieur à 2.10^{-3}.

on a alors

$$[SiO_4H_3^-] + [SiO_4H_2^{2-}] = [Ca^{2+}] - \sqrt{[Ca^{2+}]^2 - 2K_4 - \frac{K_2K_4}{[Ca^{2+}]}}$$

$$[Sil_{tot}] = [Ca^{2+}] \left(1 - \sqrt{1 - \frac{2K_4}{[Ca^{2+}]^2} - \frac{K_2K_4}{[Ca^{2+}]^3}} \right) \qquad (13)$$

Dans la partie de courbe correspondant à des concentrations en Ca^{2+} supérieures à $5,10^{-3}$, et qui présente un grand intérêt pratique, les termes $\frac{2K_4}{[Ca^{2+}]^2}$ et $\frac{K_2K_4}{[Ca^{2+}]^3}$ sont petits devant 1.

On peut faire un développement limité de $\sqrt{1 - \epsilon} \neq 1 - \frac{\epsilon}{2}$

il vient $$[Sil_{tot}] = \frac{K_4}{[Ca^{2+}]} + \frac{K_2K_4}{2[Ca^{2+}]^2} \qquad (14)$$

Ce résultat peut être trouvé directement en considérant que les ions siliciques peuvent être négligés devant les ions OH^- et Ca^{2+}.

On a alors

$$[OH^-] = 2\,[Ca^{2+}]$$

comme $$[SiO_4H_3^-] = \frac{K_2K_4}{[OH^-][Ca^{2+}]}$$

il vient :

$$[SiO_4H_3^-] = \frac{K_2K_4}{2[Ca^{2+}]^2}$$

On a d'autre part

$$[SiO_4H_2^{2-}] = \frac{K_4}{[Ca^{2+}]}$$

Par suite

$$\boxed{[Sil_{tot}] = \frac{K_4}{[Ca^{2+}]} + \frac{K_2K_4}{2[Ca^{2+}]^2}} \qquad (14\text{ bis})$$

On obtient une équation approchée de la courbe de solubilité en négligeant $[SiO_4H_4]$ et $[SiO_4H_2^{2-}]$ devant $[SiO_4H_3^-]$

L'équation d'électroneutralité se réduit à

$$2\,Ca^{2+} = [SiO_4H_3^-] + [OH^-]$$

L'équation (3)

$$[Ca^{2+}]\,[SiO_4H_3^-]\,[OH^-] = K_2K_4$$

devient

$$\boxed{[Ca^{2+}]\,[SiO_4H_3^-]\,(2\,[Ca^{2+}] - [SiO_4H_3^-]) = K_2K_4} \qquad (15)$$

En posant $x = [Ca^{2+}]$ et $y = [SiO_4H_3^-]$, l'équation (15) s'écrit

$$x\,y\,(2\,x - y) = K_2K_4 \qquad (16)$$

expression analogue à celle trouvée pour l'aluminate bicalcique.

Dans le domaine où $[SiO_4H_3^-]$ est petit devant OH^-, on a le droit d'écrire

$$\boxed{2[Ca^{2+}]^2\,[SiO_4H_3^-] = K_2K_4} \qquad (17)$$

Tableau 3

Courbe de solubilité de l'orthosilicate de calcium (valeurs calculées)

Tableau 3.1 - Branche E F

	$[Ca^{2+}]$	$[SiO_4H_2^{2-}]$	$[SiO_4H_3^-]$	$[OH^-]$	$[SiO_4H_4]$	$[Sil_{tot}]$
E	2	0,050	3,09	0,81	0,153	3,30
	1,9	0,053	2,73	0,96	0,114	2,90
	1,8	0,055	2,27	1,22	0,074	2,40
F	1,75	0,057	1,69	1,69	0,040	1,79

Tableau 3.2 - Branche F B

	$[Ca^{2+}]$	$[SiO_4H_2^{2-}]$	$[SiO_4H_3^-]$	$[OH^-]$	$[SiO_4H_4]$	$[Sil_{tot}]$
F	1,75	0,057	1,69	1,69	0,040	1,79
	1,8	0,055	1,22	2,27	0,022	1,30
	1,9	0,053	0,96	2,73	0,014	1,03
	2	0,050	0,81	3,09	0,010	0,87
	2,5	0,040	0,45	4,47	0,004	0,50
	3	0,033	0,29	5,63	0,002	0,32
	4	0,025	0,16	7,79	0,001	0,19
	5	0,020	0,10	9,86	$0,000_4$	0,12
	6	0,017	0,07	11,90		0,09
	8	0,012	0,04	15,94		0,052
	10	0,010	0,025	19,96		0,035
	13	0,008	0,015	25,97		0,023
	16	0,006	0,010	31,98		0,016
B	20	0,005	0,006	39,99		0,011

Les expressions (15) et (17) sont en fait assez grossièrement approchées et ne donnent qu'un ordre de grandeur. Elles sont par contre d'un maniement commode et rendent compte qualitativement de l'allure de l'ensemble de la courbe.

Determination point par point de la courbe exacte

L'expression (12), seule rigoureuse, représente l'équation de l'ensemble de la courbe de solubilité de $Ca\ SiO_4H_2$.

Elle montre que la détermination des concentrations en silice en fonction de la concentration en $[Ca^{2+}]$ est une simple affaire de calcul numérique, qui ne présente d'ailleurs aucune difficulté.

Si l'on veut détailler, comme dans le tableau 3 ci-contre, les diverses espèces ioniques, il convient d'utiliser (1) pour déterminer $[SiO_4H_2^{2-}]$, (10) et (10 bis) pour $[SiO_4H_3^-]$,(6) pour $[OH^-]$ et enfin (4) pour $[SiO_4H_4]$

Les calculs ont été conduits en adoptant les valeurs suivantes pour les diverses constantes

$$K_1 = \frac{[SiO_4H_3^-]\ [OH^-]}{[SiO_4H_4]} = 10^{-4,4} = 4.10^{-5}$$

$$K_2 = \frac{[SiO_4H_2^{2-}][OH^-]}{[SiO_4H_3]} = 10^{-1,3} = 5.10^{-2}$$

$$K_4 = [SiO_4H_2^{2-}][Ca^{2+}] = 10^{-7} \qquad \text{(Greenberg)}$$

d'où

$$K_2K_4 = [SiO_4H_3^-]\ [OH]\ [Ca^{2+}] = 10^{-8,3} = 5.10^{-9}$$

Comme pour toute valeur de $[Ca^{2+}]$ il existe deux valeurs de $[SiO_4H_3^-]$ correspondant aux deux racines de l'équation du second degré, on est amené à dresser deux tableaux 3.1 et 3.2., où, pour une valeur donnée de $[Ca^{2+}]$, les valeurs de $[OH^-]$ et $[SiO_4H_3^-]$ se trouvent interverties.

Le tableau 3.1 correspond à la branche supérieure de la courbe de solubilité, et le second à la branche inférieure.

L'unité employée est la millimole/litre.

Les couples de valeurs $[Ca^{2+}]$, $[Sil_{tot}]$, reportées sur le diagramme, donnent la courbe de solubilité (fig.5) Elle apparait moins "creuse" que la courbe expérimentale de Flint et Wells. Pour rendre compte de cette dernière, il conviendrait d'adopter $K_4 = 10^{-8}$ (au lieu de 10^{-7})

Les concentrations calculées au point F seraient alors

$[Ca^{2+}] = 0,8\ 10^{-3}$ ou 45 mg/l CaO

$[SiO_4H_3^-] = 0,79\ 10^{-3}$

$[SiO_4H_2^{2-}] = 0,012\ 10^{-3}$

$[SiO_4H_4] = 0,04\ 10^{-3}$

$[Sil_{tot}] = 0,806\ 10^{-3}$ ou 48 mg/l SiO_2

Il n'est toutefois pas exclus que la méthode de détermination du calcium employée par Flint et Wells en 1934 ait été entachée d'une erreur systématique par défaut pour les faibles teneurs.

On constate par ailleurs que les concentrations calculées à partir de la valeur de $K_4 = 10^{-7}$ proposée par Greenberg sont en accord remarquable avec un travail indépendant publié par Halstead et Lawrence en 1960 (39).

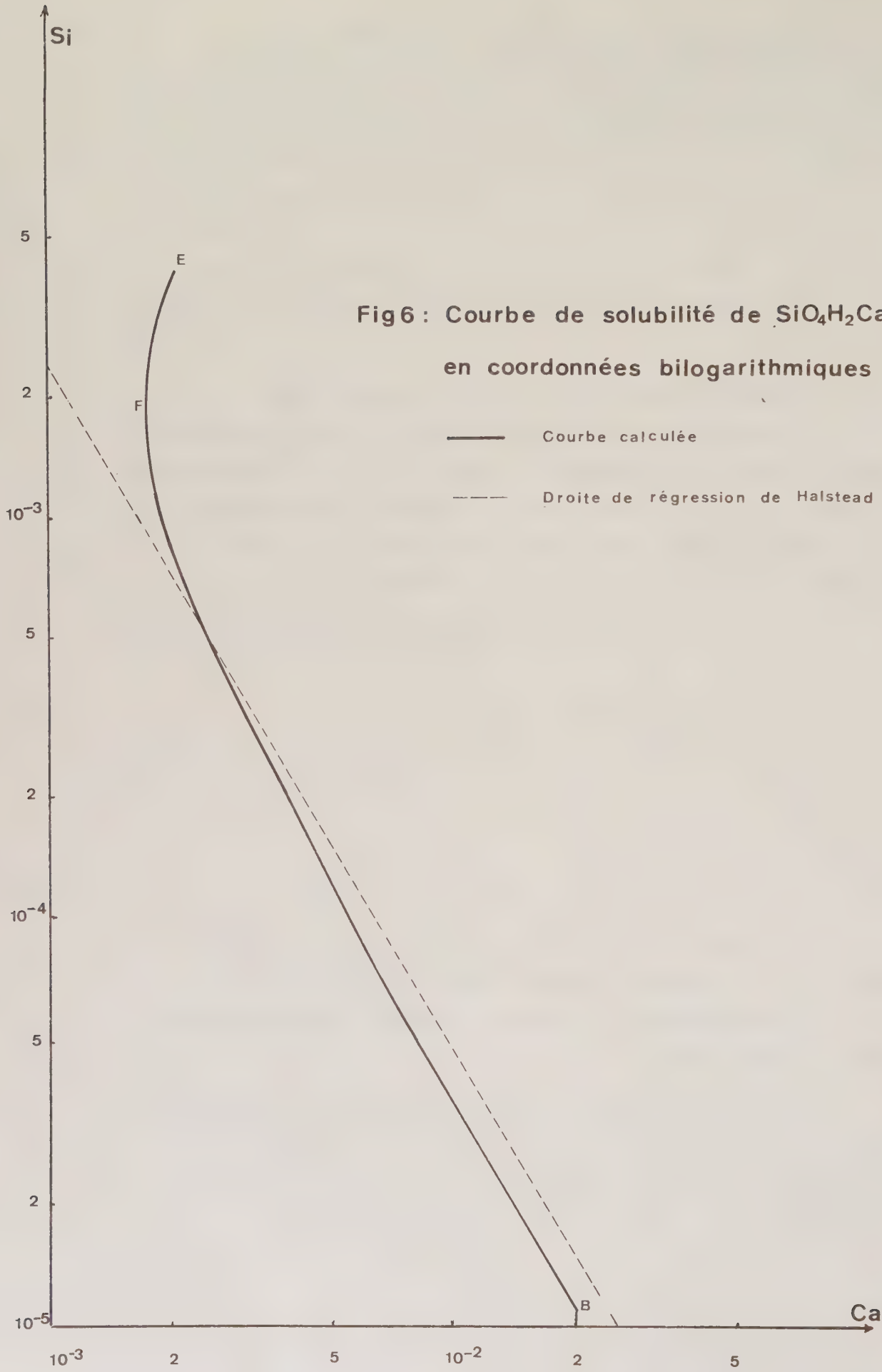


Fig 6 : Courbe de solubilité de SiO_4H_2Ca en coordonnées bilogarithmiques

Courbe calculée

Droite de régression de Halstead et Lawrence

Ces auteurs ont montré que la pente de la droite de regression en coordonnées bilogarithmiques $\log \lceil Ca^{2+} \rceil = f(\log \lceil Sil_{tot} \rceil)$ était de 1,9.

Or les valeurs calculées plus haut conduisent à un graphe très voisin de cette droite (fig. 6).

La pente voisine de 2 n'est pas liée, comme l'ont pensé Halstead et Lawrence, à l'existence d'un silicate bicalcique mais à celle du monocalcique. Elle résulte de la formule 14 bis lorsque les ions $SiO_4H_2^{2-}$ sont négligeables devant les ions $SiO_4H_3^-$, ce qui est le cas dans une large partie du domaine.

Le raisonnement de ces auteurs suppose implicitement que la silice est sous forme SiO_4^{4-}, ce qui permettrait d'écrire

$$\lceil SiO_4^{4-} \rceil \lceil Ca^{2+} \rceil^2 = cte$$

Or cette hypothèse est à exclure puisque la seconde ionisation de l'acide silicique n'est même pas atteinte.

Le produit de solubilité d'un éventuel silicate bicalcique doit s'écrire

$$\lceil Ca^{2+} \rceil^2 \lceil SiO_4H_3^- \rceil \lceil OH^- \rceil^3 = cte$$

ou, ce qui revient au même

$$\lceil Ca^{2+} \rceil^2 \lceil SiO_4H_2^{2-} \rceil \lceil OH \rceil^2 = cte$$

Comme on a toujours $\lceil OH^- \rceil \neq 2\lceil Ca^{2+} \rceil$, il vient

$$\lceil Ca^{2+} \rceil^5 \lceil SiO_4H_3^- \rceil = cte$$

ou $$\lceil Ca^{2+} \rceil^4 \lceil SiO_4H_2^{2-} \rceil = cte$$

La pente serait donc comprise entre - 5 et - 4.

Un raisonnement similaire peut être fait sur des composés de rapport $\frac{CaO}{SiO_2}$ intermédiaires entre 1 et 2. On aboutit à une pente dont la valeur absolue est supérieure à 2.

Si l'on se réfère aux résultats expérimentaux de Halstead et Lawrence, une telle pente n'est pas trouvée jusqu'aux abords de la saturation en $Ca(OH)_2$.

On est donc conduit à admettre que le domaine de stabilité de ces composés se situe au delà du point B, c'est à dire qu'ils ne se forment que dans des solutions sursaturées en chaux, et qu'ils sont metastables par rapport à la chaux éteinte et à l'orthosilicate monocalcique. Leur transformation ultérieure en ces deux phases définies seraient à l'origine de leurs particularités.

CHAPITRE VIII

LE SYSTÈME $CaO, Al_2O_3, SiO_2, H_2O$

CHAPITRE VIII - LE SYSTEME CaO,Al_2O_3,SiO_2,H_2O

Il est légitime d'étendre au système quaternaire CaO,Al_2O_3,SiO_2,H_2O les principes qui nous ont permis de retrouver par la théorie les diagrammes expérimentaux relatifs aux systèmes CaO,Al_2O_3,H_2O et CaO,SiO_2,H_2O.

Le diagramme étant cette fois à trois dimensions, les courbes de solubilité font place à des surfaces de solubilités, et c'est essentiellement à leur forme générale et à leur disposition relative que nous allons nous intéresser.

Le seul composé spécifiquement quaternaire que nous ayons à faire intervenir est la gehlénite hydratée, qui va donner lieu à l'équilibre de dissolution suivant :

$$2CaO,Al_2O_3,SiO_2,8H_2O \rightleftharpoons Ca^{2+}+2AlO_4H_4^-+SiO_4H_3^-+OH^-+2H_2O$$

D'autres alumino-silicates de calcium hydratés, tels que les hydrogrenats [25] existent peut être, mais on ne les trouve apparemment pas dans le domaine intéressant la prise du laitier, à la température ordinaire. Si leur existence était confirmée, on pourrait bien entendu, leur appliquer un raisonnement semblable à celui que nous faisons pour la gehlénite hydratée.

Etablissement des équations des surfaces de solubilité

Choix du système de coordonnées

On pourrait, par extension des deux systèmes ternaires précédemment étudiés, prendre comme variables les trois concentrations en chaux, alumine et silice totale en solution.

Le choix comme variable de la concentration en silice totale, qui conduisait à des expressions assez complexes mais résolubles dans le cas du système CaO, SiO_2, H_2O doit être abandonné dans le système quaternaire car il rend le traitement mathématique pratiquement impossible.

Il est possible de donner une solution presque rigoureuse du problème en prenant comme variable non pas la concentration en silice totale, mais celle de la forme $SiO_4H_3^-$.

En effet, l'équation de la surface de solubilité d'un composé donné est obtenue par résolution du système formé par

1) l'expression du produit de solubilité du composé considéré

2) l'équation d'électroneutralité de la solution

Les produits de solubilité peuvent être écrits sans intervention de l'ion $SiO_4H_2^{2-}$ et leur expression est rigoureuse.

En ce qui concerne l'équation d'électroneutralité

$$2[Ca^{2+}] = 2[SiO_4H_2^{2-}] + [SiO_4H_3^-] + [AlO_4H_4^-] + [OH^-]$$

montrons que le terme $[SiO_4H_2^{2-}]$ peut toujours y être négligé, en effet :

- pour $Ca^{2+} < 2{,}5\ 10^{-3}$, le tableau 3-2 montre que $SiO_4H_2^{2-}$ devient rapidement petit devant $[SiO_4H_3^-]$
- pour $Ca^{2+} > 2{,}5\ 10^{-3}$ $[SiO_4H_2^{2-}]$, devient petit devant $[OH^-]$.

Nous pouvons donc écrire l'équation d'électroneutralité

$$2\,[Ca^{2+}] = [SiO_4H_3^-] + [AlO_4H_4^-] + [OH^-]$$

les termes $[SiO_4H_3^-]$ et $[AlO_4H_4^-]$ sont eux mêmes négligeables, pour les valeurs de $[Ca^{2+}] > 13.10^{-3}$, et dans ce cas on a

$$2\,[Ca^{2+}] = [OH^-]$$

Nous désignerons les variables de la façon suivantes :

$$[AlO_4H_4^-] = x$$

$$[SiO_4H_3^-] = y$$

$$[Ca^{2+}] = z$$

d'après l'équation d'électroneutralité, on a

$$[OH^-] = 2\,z - x - y \qquad (1)$$

Equations des surfaces de solubilité

Elles sont obtenues par l'expression des produits de solubilité, dans lesquels $[OH^-]$ est remplacé par sa valeur tirée de l'équation d'électroneutralité (1). Les valeurs numériques des constantes sont celles qui ont été retenues dans les deux chapitres précédents

Chaux éteinte $Ca(OH)_2$: $\quad z\,(2\,z - x - y)^2 = 10^{-4,5}$

comme x et y sont négligeables devant 2 z

$$4\,z^3 = 10^{-4,5}$$

$$\boxed{z = 2\,10^{-2}} \qquad (2)$$

Disilicate de calcium hydraté $Ca(SiO_4H_3)_2$

$$\boxed{z\,y^2 = 10^{-7,7}} \qquad (3)$$

Silicate de calcium hydraté $Ca\,SiO_4H_3OH$

$$\boxed{z\,y\,(2\,z - x - y) = 10^{-8,3}} \qquad (4)$$

Aluminate bicalcique hydraté $Ca\ AlO_4H_4\ OH,\ n\ H_2O$

$$\boxed{z\ x\ (2\ z - x - y) = 10^{-6,3}} \quad (5)$$

Aluminate tétracalcique hydraté $Ca_2\ AlO_4H_4(OH)_3,\ p\ H_2O$

$$\boxed{z^2\ x\ (2\ z - x - y)^3 = 10^{-11,6}} \quad (6)$$

Gehlénite hydratée $Ca_2(AlO_4H_4)_2\ SiO_4H_3\ OH,\ q\ H_2O$

$$\boxed{z^2\ x^2\ y(2\ z - x - y) = K_G} \quad (7)$$

Forme générale des surfaces de solubilité

Hormis la chaux éteinte dont la surface de solubilité est un plan horizontal de cote 2.10^{-2}, les différents composés ont une surface de solubilité dont l'équation a la forme générale

$$x^n\ y^p\ z^q\ (2\ z - x - y)^r = K$$

ou n , p, q et r sont des entiers petits.

Cette expression est l'équation d'une surface ouverte à plusieurs nappes dont une seule, correspondant à des valeurs positives de toutes les variables, à une signification physique.

Il est assez facile de voir que cette nappe admet deux plans asymptotiques dans le cas des composés binaires et trois plans asymptotiques dans le cas du composé ternaire. La concavité est toujours tournée vers les z croissants, c'est à dire vers le haut.

Ces surfaces tendent assez rapidement vers leurs plans asymptotiques de telle sorte que les surfaces des composés binaires ont la forme d'un dièdre dont l'arête serait arrondie tandis que celle du composé ternaire affecte la forme d'un trièdre dont les arêtes et la pointe seraient émoussées.

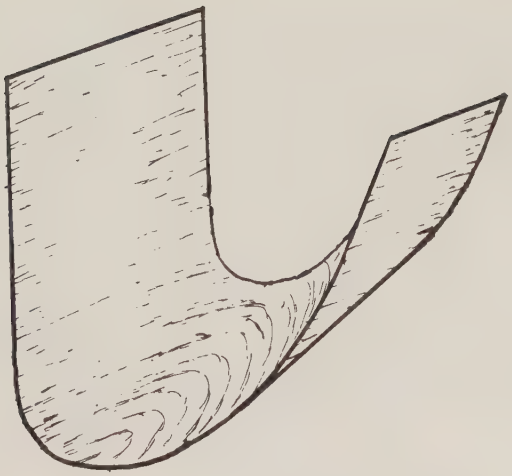


Fig 7 : Vallée à fond incliné

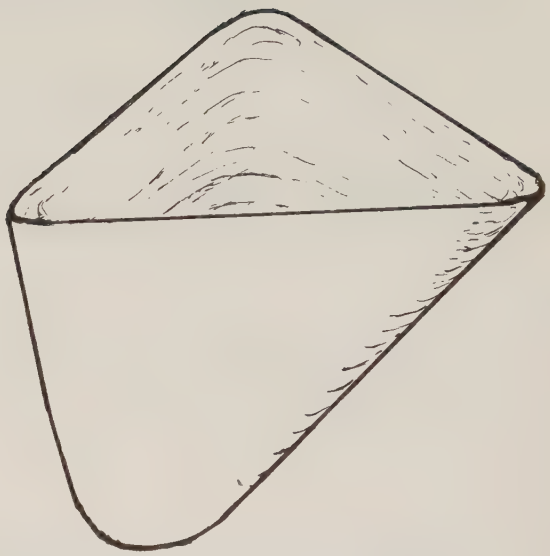
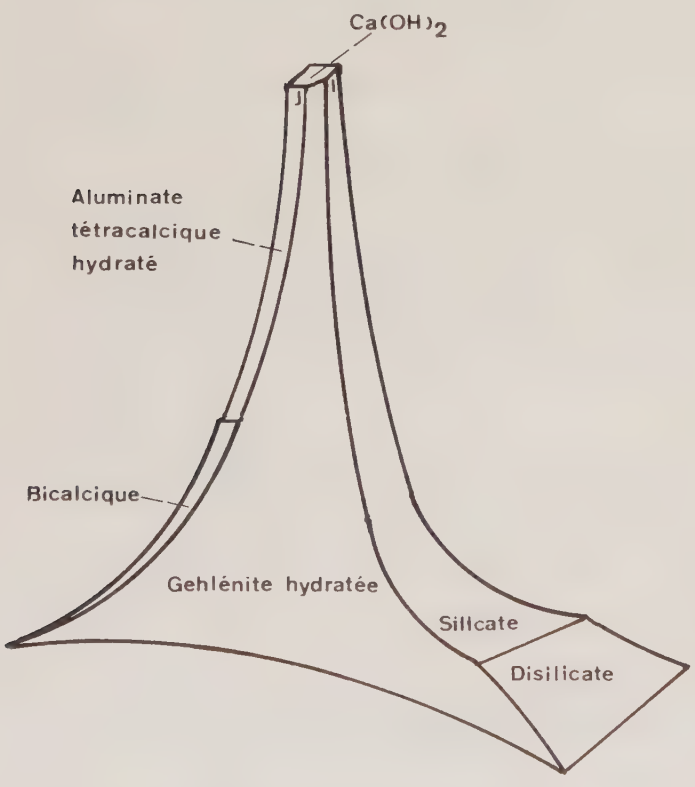
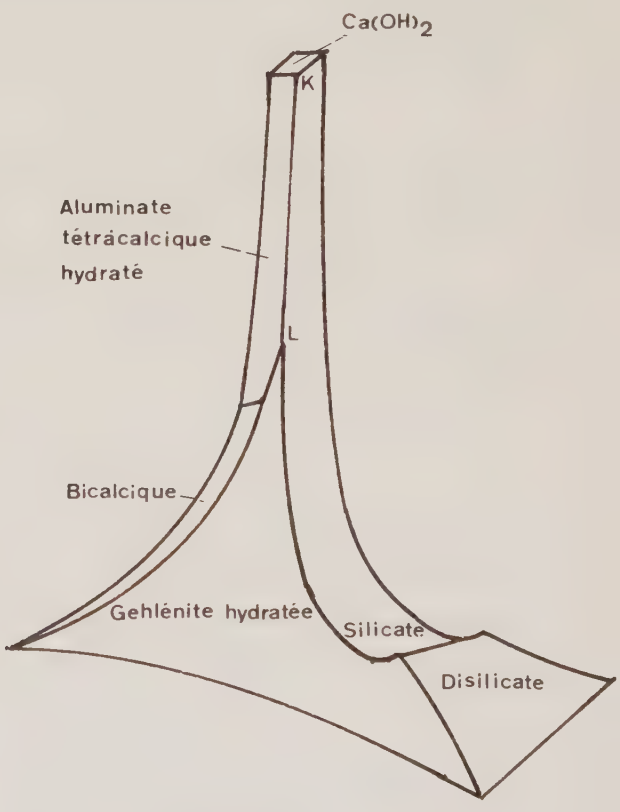


Fig 8 : Pic émoussé à trois facettes



Configuration 1



Configuration 2

Fig 9 : Forme du solide de solubilité

D'une façon imagée, le premier type de surface à la forme d'une vallée à fond incliné, et le second type celle d'un pic à trois facettes dont les arêtes et la pointe sont émoussées (fig. 7 et 8).

Les surfaces se coupent suivant des lignes (les lignes monovariantes) qui limitent sur chacune d'elles les domaines d'existence du composé correspondant.

L'ensemble va définir un solide limité par autant de surfaces qu'il existe de composés dans le système, lesquelles surfaces se rejoignent le long des lignes monovariantes,qui dessinent les arêtes du solide.Ces lignes monovariantes concourent trois à trois en des points singuliers qui sont les points invariants du système.

C'est à la disposition relative de deux de ces points invariants que nous allons plus particulièrement nous intéresser.

Forme du solide de solubilité

Précisons tout d'abord les plans asymptotiques des nappes réelles des différentes surfaces de solubilité afin de nous faire une idée de leur forme.

La nappe du disilicate admet comme plans asymptotiques les plans $x = 0$ $y = 0$

Celle du silicate les plans $y = 0$ et $2z - x - y = 0$
" de l'aluminate bicalcique $x = 0$ et $2z - x - y = 0$
" de l'aluminate tétracalcique $x = 0$ et $2z - x - y = 0$
" de la gehlénite hydratée $x = 0$ $y = 0$ et $2z - x - y = 0$

Il est possible à partir de là de construire un modèle du solide. Il est caractérisé par une sorte d'aiguille verticale tronquée au sommet par le plan de solubilité de la chaux. A mi-hauteur, cette aiguille comporte cinq faces : les deux plans de coordonnées et les faces correspondant à l'aluminate tétracalcique, au silicate et à la gehlénite.

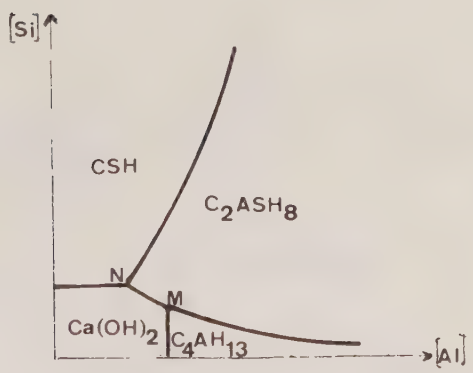
Le problème clé du présent travail est de savoir si la face correspondant à la gehlénite hydratée remonte ou non jusqu'au sommet de l'aiguille (fig. 9.1 ou 9.2.)

Les deux configurations possibles du diagramme de phases

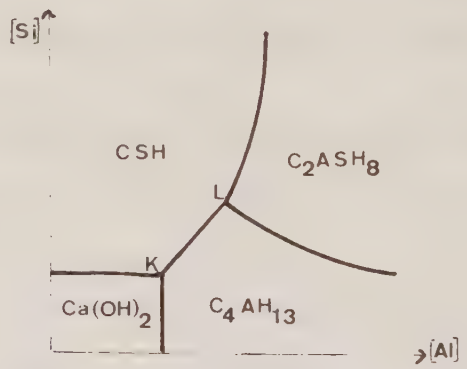
Pour éviter d'avoir recours à la figure dans l'espace, nous allons projeter les lignes monovariantes sur un plan horizontal et nous pourrons ainsi raisonner sur une figure plane.

Nous nous limiterons aux domaines des quatre composés suivants : chaux éteinte, silicate de calcium hydraté, aluminate tétracalcique hydraté, gehlénite hydratée.

Suivant que la nappe de la gehlénite remonte ou non jusqu'au sommet de l'aiguille, nous aurons l'une ou l'autre des deux configurations ci dessous



1



2

Dans la configuration 1, il y a possibilité de coexistence de la gehlénite et de la chaux mais incompatibilité entre le silicate et l'aluminate.

Dans la configuration 2, le silicate et l'aluminate tétracalcique peuvent coexister mais la chaux et la gehlénite sont incompatibles chimiquement parlant. Cela signifie que si deux composés incompatibles sont mis en présence, ils vont réagir l'un sur l'autre pour donner

naissance aux deux autres composés, qui eux, sont compatibles. La réaction se fait par l'intermédiaire de la phase aqueuse par dissolution des corps du premier membre et cristallisation des corps du second membre.

Si la configuration 1 est la bonne, la réaction sera :

Silicate + aluminate $\longrightarrow$ gehlénite + chaux

Si c'est la configuration 2 qui est exacte, on aura

Gehlénite + chaux $\longrightarrow$ Silicate + aluminate.

Dans l'un ou l'autre cas, la réaction sera totale.

Stoechiométrie de la réaction d'élimination de la phase excédentaire

On voit que l'alternative ne porte en définitive que sur le sens d'une réaction unique, qu'il est possible d'équilibrer en tout état de cause.

Si nous utilisons les formules en oxydes, cette réaction s'écrit

$$CaO,SiO_2,H_2O+4CaO,Al_2O_3,13H_2O \underset{2}{\overset{1}{\underset{\text{ou}}{\rightleftarrows}}} 2CaO,Al_2O_3,SiO_2,8H_2O+3Ca(OH)_2+3H_2O$$

Elle se poursuivra jusqu'à élimination d'un des deux composés incompatibles, le moins abondant des deux en regard de cette stoechiométrie.

Expression du problème en terme de produit de solubilité

Les coefficients stoechiométriques de la réaction permettent d'écrire d'emblée la condition de sens. Si nous désignons respectivement par K_S , K_A , K_G et K_C les produits de solubilité du silicate, de l'aluminate, de la gehlénite et de la chaux, le produit ionique du premier membre sera $K_S\ K_A$

Celui du second membre $K_G\ K_C^3$

C'est le membre qui aura le plus faible produit ionique (corps moins solubles) qui sera favorisé

Pour que la réaction ait lieu dans le sens 1, il faut

$$K_S\ K_A > K_G\ K_C^3 \qquad \text{c'est à dire } K_G < \frac{K_S K_A}{K_C^3}$$

Elle se fera dans le sens 2 si

$$K_S\ K_A < K_G\ K_C^3 \qquad K_G > \frac{K_S K_A}{K_C^3}$$

Si nous prenons les valeurs numériques précédemment retenues

$$K_C = 10^{-4,5} \qquad K_S = 10^{-8,3} \qquad K_A = 10^{-23,2}$$

la condition s'écrit

$$\boxed{K_G \gtrless 10^{-18}}$$

En résumé, le problème peut être exprimé de trois façons :

- quelle est la disposition relative des domaines de phases ?
- quelle est le sens de la réaction d'élimination ?
- quelle est la valeur du produit de solubilité de la gehlénite hydratée ?

Seul le recours à l'expérimentation peut apporter une réponse à ces questions.

Détermination expérimentale du sens de la réaction d'élimination

La méthode que nous avons employée a consisté à mettre en présence les corps du second membre de la réaction :

Aluminate tétracalcique + Silicate hydraté $\underset{\leftarrow}{\overset{1}{\overset{\rightarrow}{ou}}}$ $3Ca(OH)_2$ + gehlénite hydratée

et à voir s'ils réagissent ou non.

Il convenait donc en premier lieu de préparer de la gehlénite hydratée.

Préparation de la gehlénite hydratée

Principe

La gehlénite hydratée est obtenue comme principal produit d'hydratation du laitier lorsque la prise a lieu en milieu fortement sodique.

Les cristaux se développent sur les grains et peuvent être détachés par agitation énergique de la pâte désagrégée en présence d'eau. Si les grains sont suffisamment gros, ils se séparent par sédimentation et l'on obtient une suspension de cristaux que l'on filtre. Le spectre de diffraction des rayons X montre que l'on obtient ainsi de la gehlénite assez pure. La présence de silicate de calcium hydraté et d'aluminate tétracalcique ne nuit pas à la démonstration du sens de la réaction.

Mode opératoire

Du laitier tout venant est broyé et tamisé. On ne conserve que la fraction comprise entre 100 et 250 µ. Les grains ainsi obtenus sont lavés plusieurs fois par agitation avec de l'eau distillée suivie d'une décantation de façon à éliminer la totalité des fines. Le produit est séché à l'étuve.

On prépare une éprouvette de pâte de laitier en versant 70 g de poudre dans un tube de plastique dans lequel on a mis au préalable 30 cm^3 de soude 1 N.

Le tube est fermé et conservé 4 semaines à la température ordinaire, de façon à ce que la prise ait lieu.

L'éprouvette, démoulée, est lavée à l'eau courante, puis désagrégée dans un mortier en présence d'une faible quantité d'eau.

On lave les grains de façon à éliminer la soude résiduelle, puis on les agite violemment dans une fiole d'un litre avec 500 cm^3 d'eau. On laisse sédimenter le laitier et on recueille la suspension. On procède à une seconde, puis une troisième extraction, de la même façon.

La suspension est filtrée et on obtient ainsi 2 g environ de produit que l'on conserve en dessiccateur.

lère expérience

Principe

Elle consiste à mettre en présence, sous agitation magnétique, de la gehlénite hydratée et un faible volume d'eau de chaux. Si la réaction a lieu dans le sens 2, de la chaux doit être consommée et la conductivité électrique doit diminuer. Si la réaction a lieu dans le sens 1, il n'y a aucune raison pour que la conductivité varie.

Mode opératoire

On commence par préparer une solution saturée en chaux. Cinq grammes de chaux vive de marbre sont éteints par addition de quelques cm^3 d'eau ajoutée goutte à goutte.

La chaux éteinte est mise en suspension dans 2 litres d'eau distillée bouillie et agitée à l'abri du CO_2 pendant une nuit. On filtre sur millipore et on titre par potentiométrie par HCl 0,1 N. La concentration est trouvée égale à 21 m moles/litre.

On introduit 30 cm^3 de cette solution et 250 mg de gehlénite hydratée dans un vase à double paroi fermant hermétiquement. Une circulation d'eau thermostatée permet

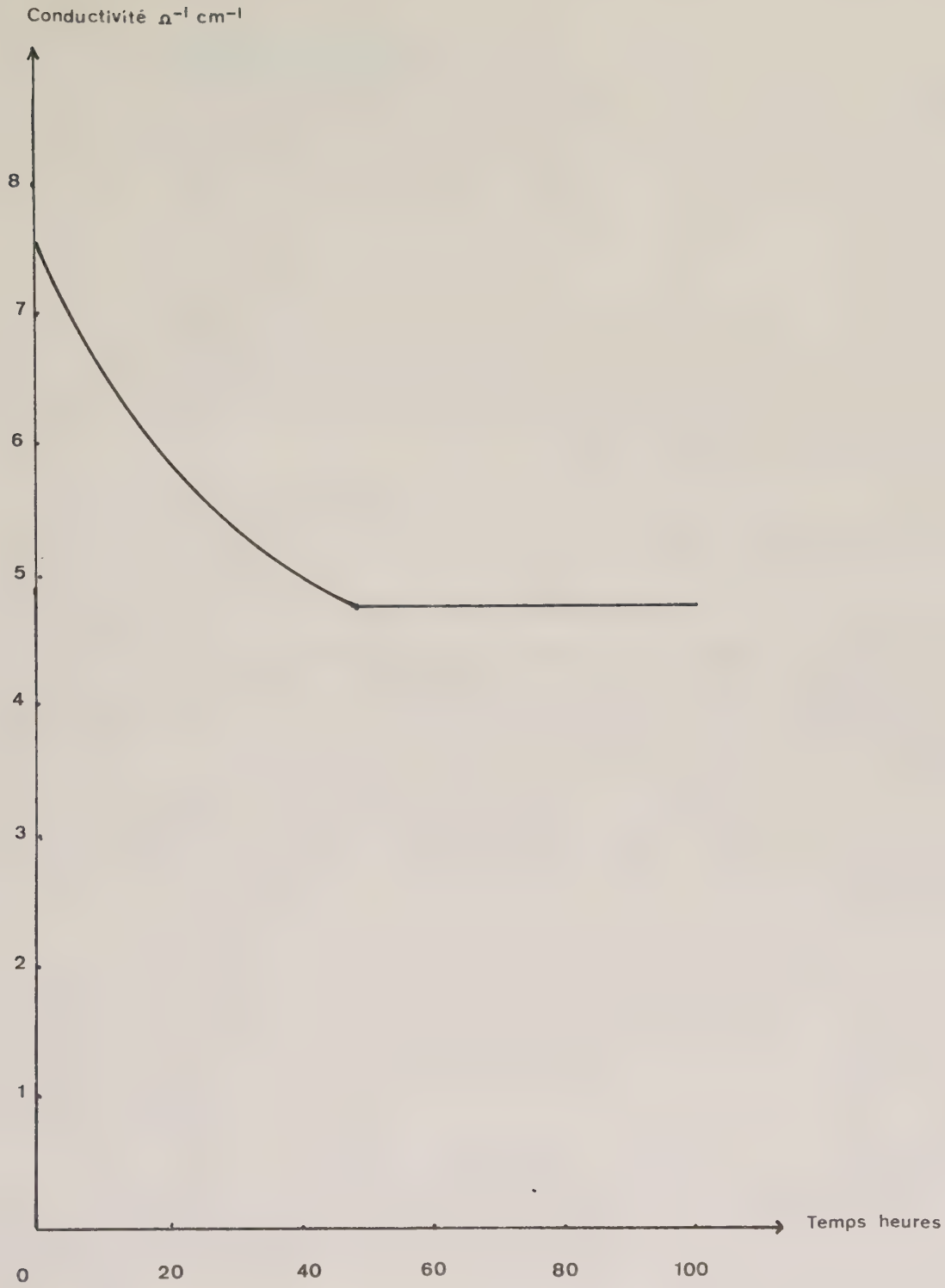


Fig10 : Evolution de la conductivité électrique

d'une suspension de gehlénite hydratée dans l'eau de chaux

de maintenir la température à 20° ± 0,1°. On agite au moyen d'un barreau magnétique.

La conductivité électrique est mesurée en continu au moyen d'un conductimètre électronique et enregistrée, la cellule de mesure étant étalonnée au moyen d'une solution de KCl 0,1 N.

Résultat

La conductivité électrique, dont la valeur initiale est 7,6 $\Omega^{-1}cm^{-1}$ décroit d'abord régulièrement, puis au bout de 47 heures cesse brusquement de varier et se met en palier à 4,7 $\Omega^{-1}cm^{-1}$.

La courbe de la fig.10 montre qu'il existe un point anguleux au moment où l'on atteint le palier.

Cette expérience amène donc à conclure sans ambiguïté en faveur du sens 2 de la réaction d'élimination. Elle permet d'autre part de déterminer la valeur du produit de solubilité de la gehlénite hydratée:

En effet, la relation d'inégalité entre les produits de solubilité $K_S\ K_A \gtrless K_G\ K_C^3$ se transforme en relation d'égalité entre les produits ioniques :

$$P_S\ P_A = P_G\ P_C^3$$

Lorsqu'on arrive sur le palier, les 3 phases (gehlénite, silicate et aluminate) existent et par conséquent, les 3 produits ioniques P_S , P_A et P_G sont respectivement égaux aux trois produits de solubilité K_S, K_A et K_G. Par contre, comme il n'y a pas de phase $Ca(OH)_2$, le produit ionique $P_C = [Ca]\ [OH]^2$ est inférieur au produit de solubilité K_C de la chaux éteinte.

On a donc

$$K_S\ K_A = K_G\ P_C^3$$

d'où

$$K_G = \frac{K_S K_A}{P_C^3}$$

Il suffit de déterminer les concentrations en Ca^{2+} et OH^- respectivement par complexométrie et par acidimétrie pour connaître le produit ionique P_C

On trouve $Ca^{2+} = 1,3\ 10^{-2}$

$OH^- = 2,5\ 10^{-2}$

On en tire la valeur de P_C

$$P_C = 0,8\ 10^{-5} = 10^{-5,1}$$

d'où $$K_G = \frac{10^{-8,3} . 10^{-23,2}}{(10^{-5,1})^3}$$

$$K_G = 10^{-16,2}$$

Deuxième expérience

Principe

On agite, comme dans l'expérience précédente, de la gehlénite hydratée en présence d'eau de chaux, mais cette fois, on prend une quantité d'eau de chaux suffisamment grande pour que sa concentration soit peu affectée par la consommation en chaux de la réaction : gehlénite + 3 Chaux $\longrightarrow$ aluminate + silicate.

Si cette réaction a effectivement lieu dans ce sens comme la première expérience semble l'indiquer, on doit constater, par analyse diffractomètrique X, que la gehlénite disparait et que de l'aluminate apparait.

Mode opératoire

On maintient en suspension dans 1 litre d'eau de chaux saturée 250 mg de gehlénite hydratée. On opère dans une fiole bouchée émeri, à la température de la salle (22° ± 2)

On prélève chaque jour 50 cm^3 de suspension que l'on filtre. Le résidu solide est séché en dessiccateur à gel de silice et analysé par rayons X.

Résultat

Les raies de l'aluminate tétracalcique apparaissent dès le deuxième jour en même temps que celles de la gehlénite hydratée s'affaiblissent. Le processus s'accentue les jours suivants et au bout de 10 jours, la gehlénite hydratée a complètement disparu et le spectre est celui de l'aluminate tétracalcique.

Le silicate de calcium hydraté formé, probablement mal cristallisé, n'est pas mis en évidence.

La disparition de la gehlénite hydratée et l'apparition de l'aluminate tétracalcique hydraté confirme la conclusion précédente en faveur du sens 2 de la réaction d'élimination.

Le diagramme de phases du système $CaO, Al_2O_3, SiO_2, H_2O$

L'expérience nous conduit à rejeter la disposition 1 des domaines de phases et à retenir la disposition 2, qui illustre l'incompatibilité entre la chaux éteinte et la gehlénite hydratée.

La connaissance des valeurs de tous les produits de solubilité, y compris celui de la gehlénite hydratée, nous permet de reconstituer le diagramme.

Les coordonnées des points invariants K et L peuvent être déterminées par le calcul

Point invariant K.

En combinant les expressions des trois produits de solubilité de la chaux éteinte, de l'aluminate et du silicate on obtient les expressions simples suivantes

$$\frac{[AlO_4H_4^-]}{[OH^-]} = 10^{-2,6}$$

$$\frac{[SiO_4H_3^-]}{[OH^-]} = 10^{-3,8}$$

qui, reportées dans l'équation d'électroneutralité conduisent à

$$2\,[Ca^{2+}] = \left(1 + 10^{-2,6} + 10^{-3,8}\right)[OH^-]$$

donc

$$2\,[Ca^{2+}] \neq [OH^-]$$

c'est à dire que $[OH^-]$ est l'anion largement prépondérant

A partir de là, on déduit facilement les coordonnées du point K

$[Ca^{2+}]$	$= 2,10^{-2}$
$[AlO_4H_4^-]$	$= 10^{-4}$
$[SiO_4H_3^-]$	$= 0,63.10^{-5}$

Point invariant L

Un calcul semblable conduit aux expressions suivantes

$$\frac{[AlO_4H_4]}{[OH^-]} = 10^{-1,4}$$

$$\frac{[SiO_4H_3^-]}{[OH^-]} = 10^{-3,2}$$

d'où, en reportant dans l'équation d'électroneutralité

$$2\,[Ca^{2+}] = \left(1 + 10^{-1,4} + 10^{-3,2}\right)[OH^-]$$

$$= 1,04\,[OH^-]$$

ici, l'ion aluminate n'est plus tout a fait négligeable devant $[OH^-]$ et on en tient compte dans le calcul.

	z	x	y	
	$[Ca^{2+}]$	$[AlO_4H_4^-]$	$[SiO_4H_3^-]$	$[OH^-]$
Ligne K L	$2 \quad 10^{-2}$	10^{-4}	$0,6 \quad 10^{-5}$	$4 \quad 10^{-2}$ (point K
	1,6	$3 \; 10^{-4}$	$1,0 \quad 10^{-5}$	$3,2 \; 10^{-2}$
	1,4	6	1,3	2,8
	1,35	8	1,4	2,6
	1,3	10	1,6	2,5 (point L
Ligne L E'	$11 \quad 10^{-3}$	$1,05 \; 10^{-3}$	$0,02 \; 10^{-3}$	$21 \quad 10^{-3}$
	7,2	$1,3 \quad 10^{-3}$	$0,06 \; 10^{-3}$	13,2
	6,3	1,4	0,07	11,2
	4,3	1,7	0,17	6,8
Ligne L Y'	13,0	10	1,6	2,5 (point L
	$12,5 \; 10^{-3}$	$1,2 \quad 10^{-3}$	$1,2 \quad 10^{-5}$	$23,7 \; 10^{-3}$
	$12,1 \; 10^{-3}$	$1,66 \; 10^{-3}$	$0,73 \; 10^{-5}$	$22,4 \; 10^{-3}$

Tableau 4 : Lignes monovariantes

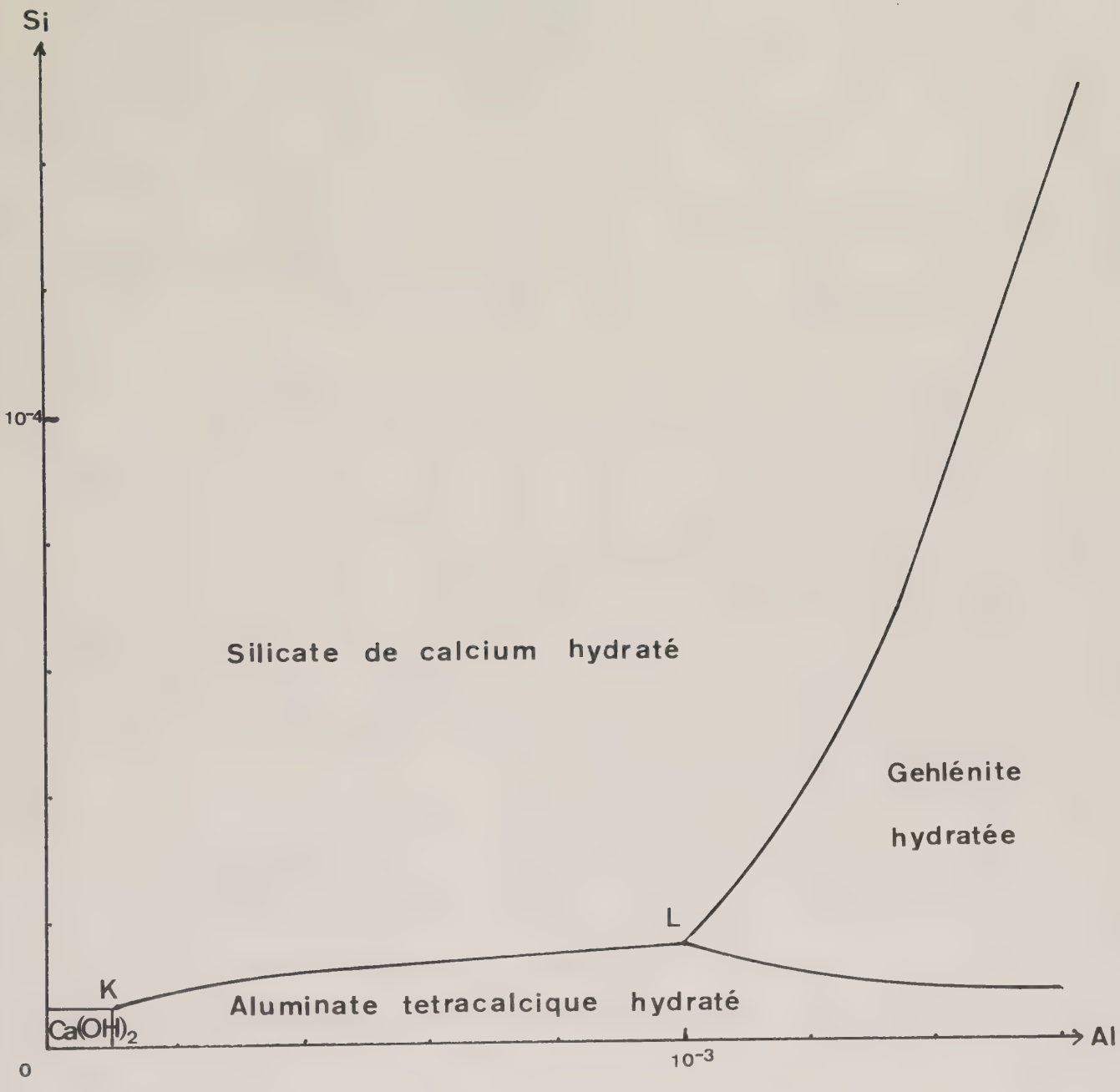


Fig. 11 — Projection des lignes monovariantes sur le plan xOy.

On en déduit les coordonnées du point L

$$[Ca^{2+}] = 1,3\ 10^{-2}$$
$$[AlO_4H_4^-] = 10^{-3}$$
$$[SiO_4H_3^-] = 1,6\ 10^{-5}$$

On peut également déterminer, point par point par un calcul semblable, les lignes monovariantes. Le tableau 4 donne un ensemble de valeurs numériques correspondant aux trois lignes monovariantes intéressantes :

la ligne K L	Silicate-aluminate
la ligne L E'	gehlénite-silicate
la ligne L Y'	gehlénite-aluminate

Il est intéressant de déterminer la projection des lignes monovariantes sur le plan de base x O y. On obtient ainsi le diagramme plan $[SiO_4H_3^-] = f(AlO_4H_4^-)$ (fig.11) qui ainsi que nous l'avons vu, est d'un emploi plus commode que le diagramme dans l'espace. On remarque que les lignes K L et L E' ont une allure parabolique tandis que la ligne LY' à une allure hyperbolique.

On peut finalement, en utilisant par ailleurs les projections sur les plans xoz et yoz , déterminer le diagramme dans l'espace et en construire un modèle (fig.12).

Le diagramme comporte à sa partie supérieure un rectangle horizontal de dimension très réduite qui figure la surface de solubilité de la chaux.

Les nappes de l'aluminate tétracalcique hydraté et du silicate de calcium hydraté sont deux surfaces réglées qui tombent presque à la verticale à partir des limites de ce rectangle et leur rencontre définit la ligne monovariante K L.

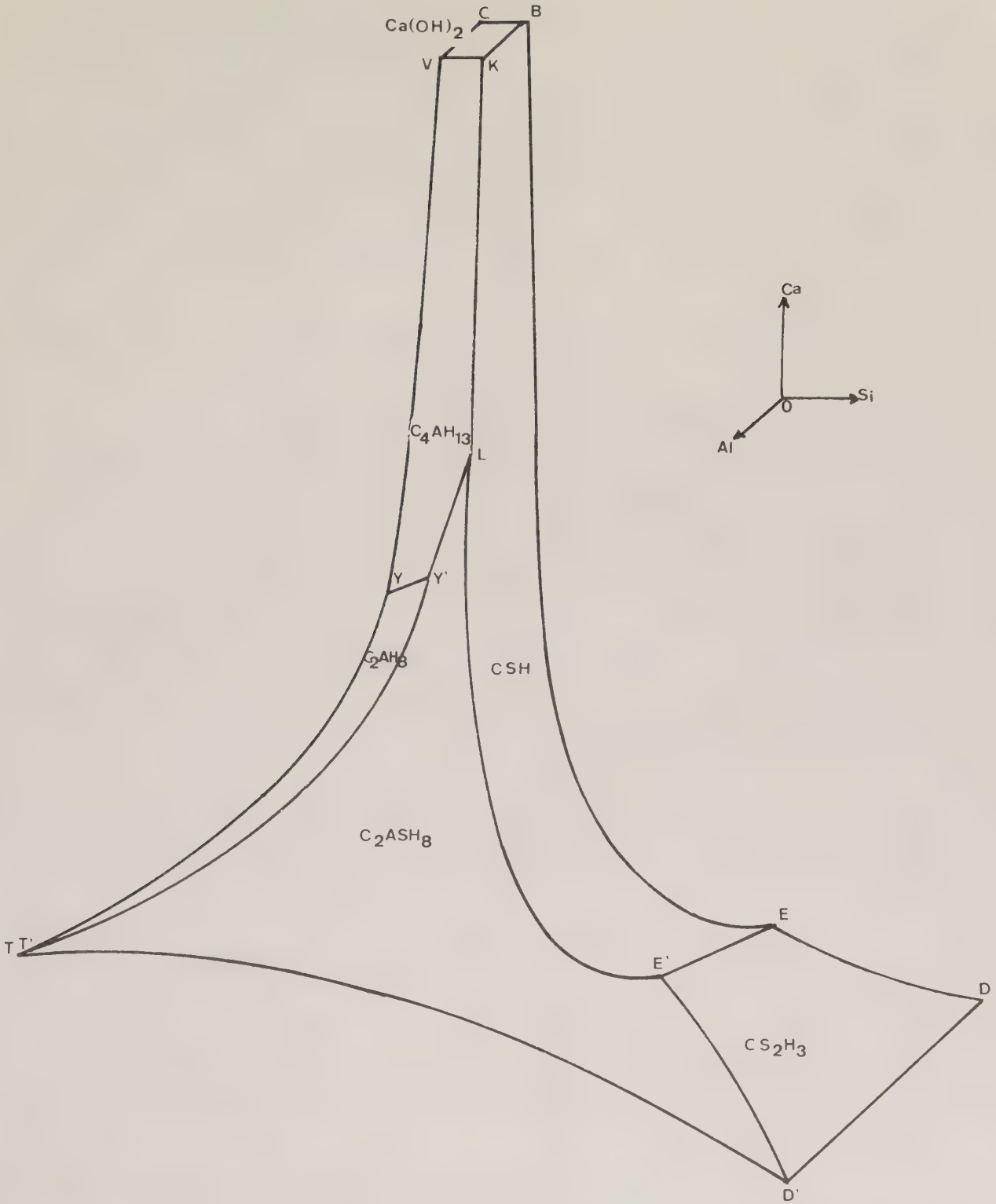


Fig 12 : Système CaO , Al_2O_3 , SiO_2 , H_2O

La surface de la gehlénite hydratée s'appuie sur 3 plans asymptotiques formant un trièdre et présente une cuvette dont nous avons recherché la signification. Nous avons pu montrer . en différenciant l'équation de la surface, que le fond de la cuvette c'est à dire le point où $[Ca^{2+}]$ est minimum, correspond à une composition de la phase aqueuse telle que les concentrations des éléments sont dans le rapport stoechiométrique de la gehlénite hydratée. Il s'agit donc du point de dissolution congruente de ce composé. Ses coordonnées sont

$[Ca^{2+}] = 2,5\ 10^{-3}$ $[AlO_4H_4^-] = 2,5\ 10^{-3}$ $[SiO_4H_3^-] = 1,25\ 10^{-3}$

$[OH^-] = 1,25\ 10^{-3}$ d'où pH = 11.1

Modification du diagramme de phase par adjonction de soude

L'introduction d'un cinquième constituant indépendant augmente la variance d'une unité. On peut cependant se ramener à un système de même variance que précédemment en fixant un paramètre : le pH par exemple. Le diagramme de phases conserve alors la même forme que précédemment mais il est écrasé dans la direction de l'axe Oz, et ceci d'autant plus que le pH est plus élevé.

On peut démontrer que la configuration des domaines de phases reste identique. En effet, les produits de solubilité sont des invariants qui ne dépendent pas du pH.

La relation $K_G > \frac{K_S K_A}{K_C^3}$ reste toujours vraie et par conséquent les domaines de la chaux éteinte et de la gehlénite hydratée ne sont pas connexes. On retrouve donc, comme dans le système quaternaire pur, l'incompatibilité entre ces deux phases.

Sur le plan qualitatif, on peut donc raisonner sur le même diagramme.

CHAPITRE IX

L'HYDRATATION DU LAITIER GRANULÉ

CHAPITRE IX L'HYDRATATION DU LAITIER GRANULE

Nous sommes en mesure maintenant de décrire le processus de l'hydratation en nous appuyant sur les données thermodynamiques résumées par les diagrammes de phase.

Nous examinerons tout d'abord le cas où l'activant est la chaux. Celle-ci est toujours ajoutée en quantité supérieure à ce qui est nécessaire pour saturer l'eau de gachage.

Il existe donc initialement une phase $Ca(OH)_2$ qui maintient le point figuratif de la composition de la solution dans la surface de solubilité de la chaux. Le pH est celui d'une solution saturée de chaux, soit 12,6. Il est suffisant pour que de l'alumine et a fortiori de la silice, passent en solution.

Il suffit que la concentration en silice atteigne $0,4.10^{-5}$ pour que le C S H soit à la limite de solubilité, alors que pour l'alumine, la concentration doit être de 10^{-4} soit 25 fois plus, pour que l'aluminate commence à cristalliser. C'est donc le C S H qui apparaît le premier.

A partir de ce moment, la silice ne fait que transiter dans la solution. Elle est éliminée par précipitation du C S H au fur et a mesure de sa dissolution. La solution s'enrichit en alumine et on se déplace sur la ligne monovariante C S H - $Ca(OH)_2$.

Lorsque le point K est atteint, l'aluminate commence à cristalliser et le même processus de transit de l'alumine par la solution a lieu, simultanément avec celui de la silice.

La chaux résiduelle du laitier, étant à l'état anhydre, a une solubilité supérieure à celle de la chaux éteinte. Elle passe en solution et va contribuer à la formation de C S H et de l'aluminate. Nous verrons à la page 78 que cet apport de chaux est insuffisant pour la formation de ces deux sels et que, par conséquent, il est nécessaire de puiser dans la réserve constituée par la

chaux d'activation. La phase chaux va donc progressivement diminuer.

Si la quantité initiale de chaux est suffisante, ce processus peut continuer jusqu'à ce que la prise s'arrête par épuisement de l'eau ou de la fraction réactive du laitier. Les phases génératrices de résistance seront alors uniquement l'aluminate tétracalcique et le C S H.

Si la quantité initiale de chaux est plus faible, à un moment donné, elle aura complètement disparu. Le bilan déficitaire en chaux du processus dissolution du laitier - cristallisation des hydrates va provoquer un abaissement de la concentration en chaux de la solution. Le point figuratif du système va se déplacer sur la ligne monovariante- aluminate- C S H jusqu'à ce qu'il atteigne le point invariant L.

La gehlénite hydratée commence alors à cristalliser concurramment avec les deux premiers hydrates et la concentration de la phase aqueuse ne varie plus.

Les deux types d'hydratation du laitier

La phase aqueuse ayant un faible volume et les concentrations en solution restant toujours très faibles, le système évolue très rapidement quand le point figuratif se trouve sur une ligne monovariante et c'est pratiquement uniquement aux points invariants que se situent les processus que nous venons de décrire.

On a donc deux types d'hydratation suivant qu'elle a lieu en l'un ou l'autre de ces points.

1 er type : il a lieu au point K, tant que la phase chaux est présente et conduit à l'aluminate tétracalcique et au C S H.

2ème type : il a lieu au point L, lorsque la phase chaux a disparu et conduit à l'aluminate tétracalcique hydraté, au silicate de calcium hydraté et à la gehlénite hydratée.

Cas de l'activation par la soude

La soude confère au milieu un pH élevé, qui plus énergiquement encore qu'en présence de chaux, permet la solubilisation de l'alumine et de la silice puis du squelette résiduel de chaux.

La phase chaux étant absente, on passe très rapidement au point L du diagramme et l'hydratation est du second type.

Stoechiomètrie de l'Hydratation du laitier

Il est intéressant de déterminer,quantitativement et non plus seulement qualitativement la répartition des produits d'hydratation et également les proportions d'eau nécessaires de même que la quantité de chaux consommée dans le cas de la réaction du premier type.

La détermination de la stoechiométrie est possible à condition de schématiser la composition du laitier anhydre par une formule convenable. La formule $5\ CaO,\ 3\ SiO_2,\ Al_2O_3$ réflète assez bien la répartition des 3 oxydes principaux dans les laitiers courants puisqu'elle correspond à la composition centésimale suivante :

$CaO = 49,8 \quad SiO_2 = 32,0 \quad Al_2O_3 = 18,2$

Il est alors facile d'équilibrer les réactions et pour simplifier les écritures, nous utiliserons le symbolisme en oxydes en notant:

$C = CaO \quad S = SiO_2 \quad A = Al_2O_3 \quad H = H_2O$

Les formules seront donc : Laitier $C_5\ S_3\ A$, Aluminate $C_4\ AH_{13}$, Silicate C S H,géhlénite $C_2\ ASH_8$.

La réaction d'hydratation en présence de la phase chaux (au point K) s'écrit:

$$C_5\ S_3\ A + 2\ C + 16\ H_2O \rightarrow C_4\ AH_{13} + 3\ C\ S\ H$$
$$562 + 112 + 288 = 560 + 402$$

Et la réaction d'hydratation en l'absence de la phase chaux (au point L)

$$3\ C_5\ S_3\ A + 36\ H_2O \longrightarrow C_4\ AH_{13} + 7\ C\ S\ H + 2\ C_2\ ASH_8$$
$$1686 + 648 \qquad 560 + 938 + 836$$

Si nous ramenons à 100 g de laitier, on peut voir que ces 100 g réagissent dans le premier cas avec 20 g de chaux et 51 g d'eau pour donner 100 g d'aluminate tétracalcique à 13 H_2O et 71 g de silicate de calcium hydraté.

Dans le second cas, 100 g de laitier réagissent avec 38,5 g d'eau pour donner 33 g d'aluminate tétracalcique à 13 H_2O, 55,5 g de silicate de calcium hydraté et 50 g de gehlénite hydratée.

Ces chiffres permettent de voir que dans la pratique , une faible partie du laitier entre effectivement en réaction. On peut en effet déterminer par perte au feu la quantité d'eau combinée au laitier pendant la prise. Elle n'est jamais trouvée, même pour des temps très longs, en proportion supérieure à 10% ce qui correspondrait à un taux de réaction de l'ordre de 25%.

On notera par ailleurs que la quantité de chaux nécessaire à la réaction du premier type égale au $\frac{1}{5}$ du poids du laitier prenant part à la réaction. Cette donnée est comme nous allons le voir, essentielle à la compréhension du processus de prise du laitier dans les graves laitier.

La prise des graves-laitier

Si nous nous référons aux données de A. Astesan et J. Ranchet [16], il se produit au cours du malaxage environ 20% de fines. En admettant que ces fines réagissent intégralement, il faudrait environ 4% de chaux. La quantité introduite est de cet ordre puisqu'elle est de 5% (*). En tout état de cause, il y a donc un excès de chaux, et ceci est d'autant plus vrai que même les fines ne réagissent que partiellement.

Nous pouvons donc en conclure que dans la technique des graves laitier, l'hydratation se fait en présence de la phase chaux et que la réaction est du premier type. Elle conduit donc à l'aluminate tétracalcique hydraté et au silicate de calcium hydraté.

La chaux ne saurait dans ce cas être considérée comme un catalyseur puisqu'elle est consommée par la réaction.

(*) tous les pourcentages sont rapportés au poids de laitier.

Cas des ciments au laitier

C'est la chaux éteinte produite par l'hydratation du clinker qui constitue l'activant du laitier. On peut expliquer le fait que la gehlénite hydratée n'est jamais trouvée dans les produits d'hydratation par une surabondance de la chaux par rapport à la partie réactive du laitier. On aurait donc affaire à une hydratation du premier type, ce qui conduit à n'attribuer qu'une faible valeur au test de qualité du laitier utilisé pour leurs réceptions par les cimentiers et qui consiste en une activation par la soude, laquelle conduit à une prise du second type.

Ce qui vient d'être dit n'est valable que pour des ciments ne contenant que du clinker et du laitier moulu, à l'exclusion de sulfates. Les ciments au laitier contenant du gypse s'hydratent par activation sulfatique et donnent des produits d'hydration différents.

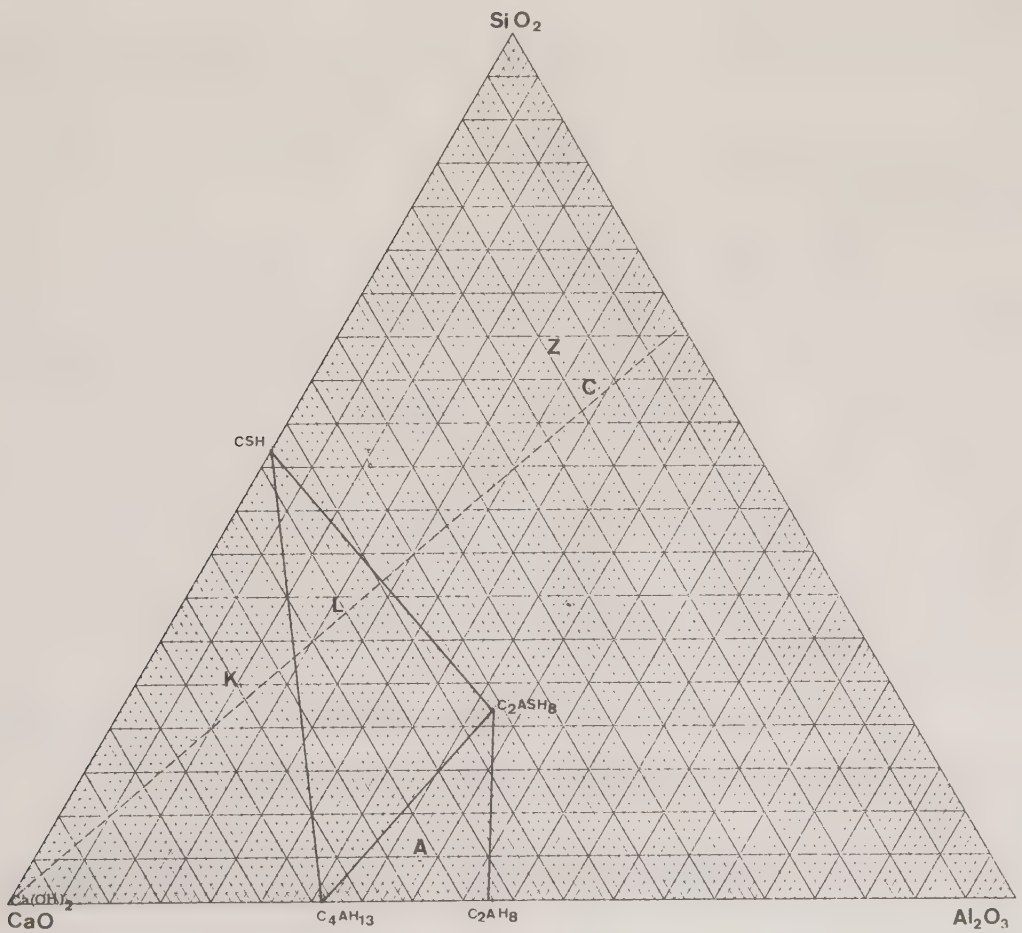


Fig. 13 — Domaines d'hydratation des liants du système $CaO\ Al_2O_3\ SiO_2$

Réprésentation schématique de l'hydratation des liants hydrauliques du système CaO, Al_2O_3, SiO_2.

Les potentialités d'hydratation des différents liants hydrauliques peuvent être résumées dans un diagramme triangulaire où l'on fait figurer les différents hydrates possibles du système CaO, Al_2O_3, SiO_2, H_2O, la composition centésimale étant ramenée au total des constituants autres que l'eau.

En l'absence d'autres éléments participant aux réactions d'hydratation, la règle de Gibbs limite à trois le nombre des phases hydratées du système final. L'hydratation ne modifiant pas la composition globale en chaux, silice et alumine, les produits d'hydratation seront ceux qui définissent le triangle dans lequel se trouve le point figuratif du système initial.

Le clinker K se trouve à l'intérieur du triangle $Ca(OH)_2$, CSH, C_4AH_{13}.

Le laitier est dans le triangle CSH, C_4AH_{13}, C_2ASH_8.

Le ciment alumineux A est à l'intérieur du triangle C_4AH_{13}, C_2AH_8, C_2ASH_8.

Les cendres volantes C et les pouzzolanes Z sont extérieures à tous ces domaines; leur hydratation n'est donc pas possible par simple addition d'eau. On peut déplacer le point figuratif de la composition globale du système par addition de chaux. Il se trouve alors sur la droite qui joint le point C au sommet CaO et peut tomber suivant l'importance de l'addition de chaux dans le triangle du clinker ou celui du laitier, ce qui se traduira par l'apparition des phases hydratées correspondantes.

Ce diagramme, qui rend compte des faits connus, peut être utilisé pour la prévision du comportement des liants composites.

CONCLUSION

CONCLUSION

Nous nous sommes efforcés d'aborder par voie rationnelle le problème de la prise du laitier granulé sous activation alcaline telle qu'on la rencontre dans la technique routière des graves laitiers.

Nous montrons que les constituants principaux du laitier (chaux, silice et alumine) passent en solution dans l'eau de gâchage lorsque celle ci est alcalinisée par une base forte.

La microscopie électronique à balayage montre que ces éléments se combinent pour donner naissance à des néoformations hydratées extérieures aux grains.

Ce schéma dissolution-cristallisation externe est conforme à la théorie développée par Le Chatelier pour expliquer la prise du plâtre et celle du ciment Portland.

L'application de la règle de Gibbs aux systèmes formés par des pâtes de laitier en cours d'hydratation nous a permis de démontrer que le nombre maximum de phases solides hydratées thermodynamiquement stables et susceptibles de coexister est égal à 3.

Notre expérimentation montre que ces trois phases sont :

a) ou bien l'aluminate tétracalcique hydraté, le silicate de calcium hydraté et la chaux éteinte.

b) ou bien l'aluminate tétracalcique hydraté, le silicate de calcium hydraté et un alumino-silicate de calcium hydraté (la gehlénite hydratée).

Ces données sont précisées par l'étude approfondie du diagramme de phases CaO, Al_2O_3, SiO_2, H_2O que nous avons pu établir en ayant recours à la notion de produit de solubilité.

L'alternative précédente se traduit dans ce diagramme par l'existence de deux points invariants définissant la composition de la liqueur interstitielle

Au cours de la prise et suivant les conditions initiales, la composition de la phase aqueuse se fixe en l'un ou l'autre de ces points invariants : il se forme toujours de l'aluminate tétracalcique et du silicate de calcium hydraté mais la gehlénite hydratée n'apparaît que lorsque la phase chaux est initialement absente ou lorsqu'elle a disparu.

L'activation calcique conduit aux deux premiers hydrates avec consommation de la phase chaux, la gehlénite ne pouvant apparaître que si la quantité initiale de chaux est faible.

Dans le cas de l'activation sodique, la chaux n'existe pas en tant que phase et la prise aboutit à la formation des trois hydrates(cas b).

Dans une grave laitier, aussi bien que dans un ciment au laitier du type C L K, la chaux est excédentaire et les produits d'hydratation sont l'aluminate tétracalcique hydraté qui cristallise en plaquettes hexagonales et le silicate de calcium hydraté qui se présente sous forme d'un "gel". Ce dernier est du point de vue chimique de l'orthosilicate monocalcique.

Nos considérations sur le diagramme ternaire CaO, SiO_2, H_2O nous conduisent à penser que l'orthosilicate mono calcique est le composé stable qui se trouve en équilibre avec les solutions riches en chaux. Il devrait donc être retrouvé dans les produits d'hydratation de tous les liants appartenant au même système, c'est à dire les cendres volantes, les pouzzolanes, les ciments alumineux et le ciment Portland lui même. Dans ce dernier, le "gel tobermoritique" serait en réalité un système à deux phases (orthosilicate et chaux éteinte) dont l'imbrication pourrait être à l'origine de ses remarquables propriétés mécaniques.

Si ces vues sont exactes, elles justifient le diagramme triangulaire que nous proposons pour généraliser le problème de l'hydratation des liants hydrauliques usuels et permettent de déterminer par le calcul la répartition pondérale des diverses phases hydratées, comme nous l'avons fait dans le cas du laitier granulé.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

[1] A.T.U.L., Revue Laitiers et Tarmacadam,10,1957,61

[2] Rumpler A., Revue Laitiers et Tarmacadam,12, 1959, 5

[3] Prandi E., Bull. Liaison Labo.Routiers P. et Ch., Special Q, Dec.70, 9

[4] Rankin G.A., Wright F.E., Am. J.Sci., 39,1915,1

[5] Roquejoffre J., Revue des Matériaux de Construction, n° 512, Mai 1958

[6] Parker T.W., Nurse R.W., D.S.I.R., Building Research Technical paper n° 3, H.M.S.O., London 1949

[7] Solacolu S., Zement-Kalk-Gips, n° 4, avril 1958,p.125-137

[8] Keil F., Locher F.W., Zement-Kalk - Gips, n° 11, Nov. 1958, 245

[9] Fratini N., Marotta R., Schippa G., Industria Italiana del Cemento, mars 1962, 119-126

[10] Grün R., Tremmel K., Kunze G., Zement Dtsch, 1925, 14,947

[11] Fratini N., Marotta R. , Schippa G. , Industria Italiana del Cemento, mai 1963, 329-334

[12] Feron R., Silic. Industr., Belg., Nov. 1949, n° 14, 199 - 206

[13] Guttmann A. , Die Verwendung der Hochofenschlacke, Düsseldorf, 1934

[14] Malquori, Sersale, Gregorio. Industr. Ital. Cemento, Oct. Nov. 1951, n° 10, 11, 232-237, 256-268

[15] Colombier G. , Bull. Liaison Labo. Routiers P. et Ch. , n° 19 - Mai Juin 1966, p. 2 - 1

[16] Astesan A. , Ranchet J. , Bull. Liaison Labo. Routiers P. et Ch. , n° 54, Août Sept. 1971, p.109

[17] D'Ans J., Eick H., Zement-Kalk - Gips,6, 1953, 302

[18] Smolczyk H.G., Zement -Kalk - Gips,18, 1965, 238

[19] Schröder F., Proc. 5 th Int. Symp. Chem. Cement, Tokio,1968, vol. IV, 149

[20] Nurse R.W., The Chemistry of cements. Taylor, Vol. 2, 37, Academic Press, London and New York 1964.

[21] Sersale R. , Orsini G. , Ric. sci., 30, 1960, 1230

[22] D'Ans J. , Eick H., Zement - Kalk - Gips, dec. 1964, 449

[23] Locher F.W., Schriftenreihe der Zementindustrie, Heft 25, 1960

[24] Zür Strassen H., Proc. 4 th Int. Symp. Chem. Cement, Washington ,1960,244

[25] Locher F.W. , Proc. 4 th Int. Symp. Chem. Cement, Washington,1960,267

[26] Goto K. , Hanada M. , Miyairi H.,Semento Gijitsu Nenpo, 16, 1962, 162

[27] Schwiete H.E., Ludwig V. , Wurth K.E. , Grieshammer G. , Zement Kalk-Gips, Avril 1969, 154-160

[28] Le Chatelier H. , Compt. Rend. , 94, 1882, 1054

[29] Michaelis W. , Tonind Ztg. , 16, 1892, 105

[30] Kondo R., Thèse de doctorat, Institut de Technologie de Tokyo, 1958,

[31] Turriziani R., Chemistry of Cement, H.W.F. Taylor, vol. 1, ch. 6

[32] Jones F.E. , Robert M.H.,D.S.I.R., Building Res. Station, Note E 965, HMSO, 1959

[33] Percival A. , Taylor H.F.W , J. Chem. Soc. , 1959, 2629

[34] Reesman A.L., Pickett E.E. , Keller W.D. , Am. J. of Sci. , vol. 264, Janv. 1969, 99

[35] Greenberg S.A., Chang T.N., Anderson E. , J. Phys. Chem. , 64, 1960, 1151

[36] Flint E.P., Wells L.S. , J. Res. NBS, 12, 1934, 751

[37] Charlot G., Les réactions chimiques en solution, Masson, 1969, 437

[38] Scheel, Fleischer, Klemperer, Ind. Hyg. and occupation Med, 8, 1958, 564

[39] Halstead P.E. , Lawrence C.D., Proc. 4 th Symp. Chem. Cement Washington, vol.1,1960, 321

[40] Dron R., Rapport interne, L C P C, Juillet 1969

[41] Dron R, Voinovitch I.A., Brevet Français n° 71.46.535, 24 Dec.1971.

[42] Voinovitch I.A., Dron R. , Bull. Liaison Labo. P. et Ch. , spécial Q, Dec. 1970, 87

[43] Diguat P. , Colombier G. , Bull. Liaison Labo. P. et Ch. , 36, Janv. Févr. 1969, 77

[44] Dron R., Petit Ph.,C.R. Acad. Sc.,Paris, t 274, 27 Mars 1972, 155.

[45] Dron R., Petit Ph. , Communication au Colloque RILEM, Toulouse, 22 - 24 nov. 1972.

[46] Petit Ph., Thèse de doctorat de 3 ème cycle, Univ. de Paris Sud, Fév. 1973, Rapport de recherche LCPC n° 27.

ACADÉMIE DE PARIS

UNIVERSITÉ DE PARIS VI

4, Place Jussieu - 75230 PARIS-CEDEX 05

SERVICE DE LA SCOLARITE

Bureau des Enseignements du 3e cycle

TÉLÉPHONE : 336-25-25 - 325-12-21

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT : . . . . . .

THESE DE : . . . DOCTEUR-INGENIEUR . . . . . .

NOM : . . Monsieur DRON . . . . . .

Prénoms : . . . Roger . . . . . .

né le 9 Août . . . 1932 . à . . Paris . . . . . Dépt : . Seine

1ère THESE : . . . "Mécanisme de la prise du laitier granulé sous activation alcaline

. . . . . .

. . . . . .

. . . . . .

. . . . . .

2e THESE (Propositions faites par l'Université) : . . . . . .

. . . . . .

. . . . . .

PRESIDENT.M.BRUSSET. . . . . .

EXAMINATEURS.MM.COLLONGUES

LAFUMA

ARDITTI Invité

Vu et Approuvé

PARIS, le . . 10 Janvier 1974

Le Président

de l'Université de PARIS VI

Sc. 3e c. 72-09